E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Iulie 1981
vol. 32 pag. 609—712
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (7) 609—712 (1981)

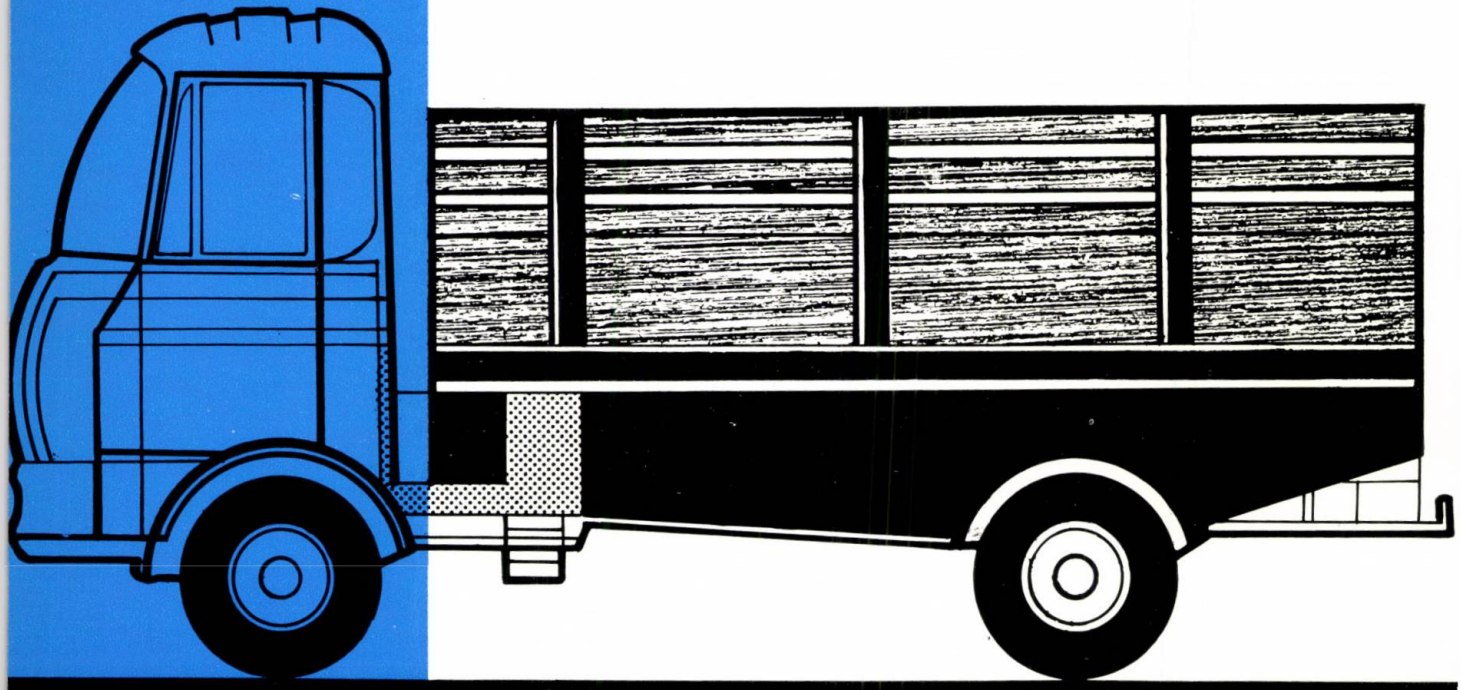
7

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE

«PECO» HEAVY DUTY ENGINE OILS

SAE 30-MIL-L-2104 B
SAE 40
SAE 90

A range of high performance lubricants designed to meet service requirements of considerable severity for Diesel engines used in commercial road transport; they are also suitable for gasoline engines. They meet the performance requirements of MIL-L-2104 B and DEF 2101 D and also API Service Classifications CC and SC performance levels.



Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

11 Budișteanu Street • Bucharest — Romania • Telex: 10739 PECO R

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Iulie 1981
vol. 32 pag. 609—712
Chem. Abstr.:
RCBUAU 32 (7) 609—712 (1981)

7

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERŞCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

*** * * Congresul al II-lea al consiliilor oamenilor muncii din industrie, construcţii, transporturi, circulaţia mărfurilor şi finanţe** 613

M. RUSU, C. VASILE şi CR. I. SIMIONESCU
Deşeurile solide — sursă de materii prime şi energie 617

A. VENCZEL şi R. VÎLCEANU
Săruri cuaternare de fosfoniu. III. Egalizatori de vopsire 623

H. W. LANGFELD, şi E. BARBACARU
Comportarea unor coloranţi cationici în procesul de vopsire a fibrelor poliacrilonitrilice 627

A. ANGELESCU şi E. ANGELESCU
Proprietăţi fizico-structurale ale catalizatorilor $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$ pentru dimerizarea etilenei. IV 633

I. JITARU, M. DINCULESCU şi C. RUVA
Combinaţii complexe ale Co(III) cu etilendiamină şi 3-amino-1-propanol. II 639

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN şi M. LEUCĂ
Determinarea capacităţii dinamice de adsorbţie a apei pentru sitele moleculare 645

M. STRĂJESCU, M. VOLOŞNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R. OLOSU şi G. RADU
Descompunerea termică a clorurii de amoniu pe mase de contact 649

M. CORNESCU şi I. GEORGESCU
Influenţa parametrilor procesului de gelifiere internă asupra proprietăţilor microsferelor de diuranat de amoniu 654

C. FIROIU şi M. CONSTANTINESCU
Obţinerea aliajelor argit-cadmiu din electroliţi cianurici 659

O. SMIGELSCHI, G. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA şi P. VASILESCU
Modelarea procesului de extracţie lichid-solid. II. Model matematic 662

V. PAMFIL şi S. POPA
Simularea funcţionării fierbătoarelor verticale termosifon cu ajutorul minicalculatoarelor 666

F. CSABA şi A. ROŞCA
Respirometru pentru estimarea rapidă a biodegradabilităţii substanţelor poluante din apele uzate 671

A. PAVEL şi L. RIZEA
Acordarea electrotensometrică a tiranţilor rezervoarelor sferice 675

R. VĂŢULESCU, TR. BUDIU şi GH. MARCU
Dozarea procainei din crema Gerovital H_3 ca sare a heteropoliwolframaţilor cu Ti (IV) şi Ni (II) 682

SCURTE COMUNICĂRI

R. SCHWARTZ şi A. JUHÁSZ
Sinteza acetatului de 3-ß-hidroxi-B-nor-colest-5-en 685

R. AVRAM, D. SAVU, V. PĂRĂUŞANU, L. PAPAHAGI M. A. HUSSEIN SAID şi S. SAVU
Aditivarea uleiului M-30 cu nitrili graşi 686

AL. GH. MATEESCU şi L. MARINESCU-CRUCEANU
Coroziunea plumbului în electrolit mixt de acid sulfuric şi fosfatic 688

GH. BALICA, L. BRAŞOVEANU, V. PETRESCU şi E. POPESCU
Identificarea Meguanului din tablete prin cromatografie pe strat subţire 690

● Cronică 612, 626 ● Noutăţi pe meridiane 695 ● Documentare 701 ● Brevete 644, 684 ● ● Recenzii, 622 638, 653, 658, 670, 694

Coperta: Întreprinderea de antibiotice — Iaşi. Aspect interior

CONTENTS

M. RUSU, C. VASILE, CR. I. SIMIONESCU
Solid Wastes – A Source of Feedstocks and Energy 617

A. VENCZEL, R. VÎLCEANU
Quaternary Phosphonium Salts. III. Dyeing Equalizers 623

H. W. LANGFELD, E. BARBACARU
Behaviour of some Cationic Dyestuffs in the Dyeing Process of Polyacrylonitrile Fibres 627

A. ANGELESCU, E. ANGELESCU
Physico-Structural Properties of $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$ Catalysts for Ethylene Dimerization. IV 633

I. JITARU, M. DINCULESCU, C. RUVA
Co(III) Coordination Compounds with Ethylenediamine and 3-Amino-1-Propanol. II 639

A. BĂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, M. LEUCĂ
Determination of Water Adsorption Capacities for Molecular Sieves 645

M. STRĂJESCU, M. VOLOSNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R. OLOSU, G. RADU
Thermal Decomposition of Ammonium Chloride on Contact Masses 649

M. CORNESCU, I. GEORGESCU
Influence of Internal Gelification Parameters on the Properties of Ammonium Diuranate Microspheres 654

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU
Silver – Cadmium Alloys Obtained from Cyanide Electrolytes 659

O. SMIGELSCHI, G. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA, P. VASILESCU
Modelling of Liquid – Solid Extraction Process. II. Mathematical Model 662

V. PAMFIL, S. POPA
Simulation of Thermosiphon Reboiler Operation by means of Minicomputers 666

F. CSABA, A. ROŞCA
Respirometer for the Rapid Estimation of Contaminant Biodegradability in Effluents 671

A. PAVEL, L. RIZEA
Electrotensometric Pre-Stressing of Spheric Tank Tighteners 675

R. VĂŢULESCU, TR. BUDIU, GH. MARCU
Determination of Procaine in Gerovital H_3 Cream as of Heteropolytungstates with Ti(IV) and Ni(II) 682

BRIEF REPORTS

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ
Synthesis of 3ß-Hydroxy-B-Nor-Cholest-5-ene Acetate 685

R. AVRAM, D. SAVU, V. PĂRĂUŞANU, L. PAPAHAGI, M. A. HUSSEIN SAID, S. SAVU
Additivation of Oil M-30 with Fatty Nitriles 686

AL. GH. MATEESCU, L. MARINESCU-CRUCEANU
Lead Corrosion in Mixed Electrolyte of Sulphuric and Phosphoric Acids 688

GH. BALICA, L. BRAŞOVEANU, V. PETRESCU, E. POPESCU
Identification of Meguan in Tablets by Thin Layer Chromatography 690

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202 România
COVER: Enterprise of Antibiotics – Jassy. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

М. РУСУ, К. ВАСИЛЕ, КР. СИМИОНЕСКУ
Твердые отходы — источник сырья и энергии 617

А. ВЕНЦЕЛЬ, Р. ВЫЛЧАНУ
Четвертичные соли фосфония. III. Уравнители крашения 623

Х. В. ЛАНГФЕЛЬД, Е. БАРБАКАРУ
Поведение некоторых катионных красителей в процессе крашения полиакрилонитрильных волокон6 627

А. АНДЖЕЛЕСКУ Е. АНДЖЕЛЕСКУ
Физико-структурные свойства катализаторов $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$ для димеризации этилена. IV 633

И. ЖИТАРУ, М. ДИНКУЛЕСКУ, К. РУВА
Комплексные соединения Co(III) с этилендиамином и 3-амино-1-пропанолом. II 639

А. БЫЛДЯ, Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДАН, М. ЛЕУКЭ
Определение динамической способности адсорбции воды у молекулярных сит 645

М. СТРЭЖЕСКУ, М. ВОЛОШНИК, С. ЖЕЛЕРЮ, Ф. МЭРДЖИНЯНУ, В. КОСМА, Р. ОЛОСУ, Г. РАДУ
Термическое разложение хлористого аммония на контактных массах 649

К. КОРНЕСКУ, И. ДЖЕОРДЖЕСКУ
Влияние параметров процесса внутреннего гелеобразования на свойства микросфер диураната аммония 654

Ф. ФИРОЮ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ
Получение серебро-кадмиевых сплавов из цианистых электролитов 659

О. СМИГЕЛЬСКИ, Г. ЖИНЕСКУ, К. БАЛАБАН, Р. ДИМА, П. ВАСИЛЕСКУ
Моделирование процесса экстракции жидкость — твердое тело. II. Математическая модель 662

В. ПАМФИЛ, С. ПОПА
Симулирование действия вертикальных термосифонных кипятильников при помощи миникалькуляторов 666

Ф. ЧАБА, А. РОШКА
Респирометр для быстрой оценки биодеградируемости загрязняющих веществ из сточных вод 671

А. ПАВЕЛ, Л. РИЗЯ
Электротензиометрическая настройка затяжек сферических емкостей 675

Р. ВЭЦУЛЕСКУ, ТР. БУДИУ, Г. МАРКУ
Дозировка прокаина в креме Геровиталь H_3 в виде соли гетерополивольфраматов с Ti (IV) и Ni (II) 682

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. ШВАРЦ, А. ЮХАС
Синтез ацетата 3-ß-гидрокси-В-нор-колест-5-ена 685

Р. АВРАМ, Д. САВУ, В. ПЭРЭУШАНУ, Л. ПАПАХАДЖИ, М. А. ХУССЕИН САИД, С. САВУ
Аддитивирования масла М-30 жирными нитрилами 686

АЛ. Г. МАТЕЕСКУ, Л. МАРИНЕСКУ-КРУЧАНУ
Коррозия свинца в смешанном электролите серной и фосфорной кислот 688

Г. БАЛИКА, Л. БРАШОВЯНУ, В. ПЕТРЕСКУ. Е. ПОПЕСКУ
Идентифицирование Мегуана в таблетах с помощью тонкослойной хроматографии 690

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C. P. 12-202 România
ОБЛОЖКА: Предприятие для антибиотиков Яссы. Внутренний вид.

INHALT

M. RUSU, C. VASILE, CR. I. SIMIONESCU
Feste Abfallstoffe – eine Rohstoff-und Energiequelle 617

A. VENCZEL, R. VÎLCEANU
Quaternäre Phosphoniumsalze. III. Färbungsausgleicher 623

H. W. LANGFELD, E. BARBACARU
Verhalten einiger kationischen Farbstoffe bei der Färbung der Polyakrylnytrilfasern 627

A. ANGELESCU, E. ANGELESCU
Physikalisch-strukturelle Eigenschaften der $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$ – Katalysatoren für die Äthylendimerisation. IV 633

I. JITARU, M. DINCULESCU, C. RUVA
Komplexe Verbindungen des Co(III) mit Äthylendiamin und 3-Amino-1-Propanol. II 639

A. BĂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, M. LEUCĂ
Bestimmung des dynamischen Adsorptionsvermögens des Wassers für Molekularsiebe 645

M. STRĂJESCU, M. VOLOŞNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R OLOSU, G. RADU
Thermische Zersetzung des Ammoniumchlorids auf Kontaktmassen 649

M. CORNESCU, I. GEORGESCU
Einfluss der Parameter der internen Gelbildung auf die Eigenschaften der Mikrosphären aus Ammoniumdiuranat 654

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU
Gewinnung der Silber-Kadmium-Legierungen aus Zyanurelektrolyten 659

O. SMIGELSCHI, G. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA, P. VASILESCU
Modellierung des Extraktionsprozesses flüssig-fest. II. Mathematisches Modell 662

V. PAMFIL, S. POPA
Simulation des Betriebes der Thermosiphon-Vertikalkocher mittels Kleinrechners 666

F. CSABA, A. ROŞCA
Atmungsmeter für die Schnelleinschätzung des biologischen Abbaus der Schadstoffe aus Abwässern 671

A. PAVEL, L. RIZEA
Elektrotensometrische Abgleichung der Bogenanker Kugelbehälter 675

R. VĂŢULESCU, TR. BUDIU, GH. MARCU
Dosierung des Prokains in Gerovital H_3-Creme als Heteropolywolframatsalz mit Ti(IV) und Ni(III) 682

KURZNACHRICHTEN

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ
Synthese des 3-β-Hydroxy-B-Nor-Kolest-5-en 685

R. AVRAM, D. SAVU, V. PĂRĂUŞANU, L. PAPAHAGI, M. A. HUSSEIN SAID, S. SAVU
Doppung des Öls M-30 mit Fettnitrilen 686

AL. GH. MATEESCU, L. MARINESCU-CRUCEANU
Korrosion des Bleis im Mischelektrolyt aus Schwefel- und Phosphatsäure 688

GH. BALICA, L. BRAŞOVEANU, V. PETRESCU, F. POPESCU
Nachweis des Meguans in Tabletten durch Dünnschichtchromatographie 690

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

TITELBILD: Betrieb für Antibiotika – Iaşi. Innenansicht.

SOMMAIRE

M. RUSU, C. VASILE, CR. I. SIMIONESCU
Déchets solides-source de matières premières et d'énergie 617

A. VENCZEL, R. VÎLCEANU
Sels quaternaires de phosphonium. III. Egaliseurs de peinturage 623

H. W. LANGFELD, E. BARBACARU
Comportement de quelques colorants cationiques au processus de peinturage des fibres de polyacrylonytrile 627

A. ANGELESCU, E. ANGELESCU
Propriétés physico-structurales des catalyseurs $Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$ pour la dimérisation de l'éthylène. IV. 633

C. JITARU, M. DINCULESCU, C. RUVA
Combinaisons complexes du Co(III) avec éthylènediamine et 3-amino-1-propanol. II. 639

A. BĂLDEA. D. AXENTE, M. ABRUDEAN, M. LEUCĂ
Détermination de la capacité dynamique d'absorption de l'eau pour les tamis moléculaires 645

M. STRĂJESCU, M. VOLOŞNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R. OLOSU G, RADU
Décomposition thermique du chlorure d'ammonium sur masses de contact 649

M. CORNESCU, I. GEORGESCU
Influence des paramètres du processus de gélification interne sur les propriétés des microsphères de diuranate d'ammonium 654

C. FIROIU, M. CONSTANTINESCU
Obtention des alliages argent-cadmium des électrolytes cyanuriques 659

O. SMIGHELSCHI, G. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA, P. VASILESCU
Modelage du processus d'extraction liquide-solide. II. Modèle mathématique 662

V. PAMFIL, S. POPA
Simulation du fonctionnement des lessiveurs verticaux thermosiphon à l'aide des minicalculateurs 666

F. CSABA. A. ROŞCA
Respiromètre pour l'estimation rapide de la biodégradabilité des substance polluantes des eaux usées 671

A. PAVEL, L. RIZEA
Réglage électrotensométrique des tirants des réservoires sphériques 675

R. VĂŢULESCU, TR. BUDIU, GH. MARCU
Dosage de la procaïne de la crème Gerovital H_3 comme sel des hétéropolywolframates à TI(IV) et Ni(II) 682

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ
Synthèse de l'acétate de 3-ß-hydroxy-B-nor-colest-5-en 685

R. AVRAM, D. SAVU, V. PĂRĂUJANU, L. PAPAHAGI, M. A. HUSSEIN SAID, S. SAVU
Additivisation de l'huile M-30 avec des nitryles gras 686

AL. GH. MATEESCU, L. MARINESCU-CRUCEANU
Corrosion du plomb en électrolyte mixte d'acide sulfurique et phosphatique 688

GH. BALICA, L. BRAŞOVEANU V. PETRESCU, E. POPESCU
Identification du Méguane des tablettes par chromatographie à couche mince 690

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România.

LA COUVERTURE: Entreprise des antibiotiques – Iaşi. Vue intérieure.

cronică

Manifestare tehnico-științifică a lucrătorilor din domeniul coloranților și înălbitorilor optici, Codlea, 1981

Cu prilejul împlinirii a 25 de ani de activitate în domeniul coloristic, Laboratorul de aplicare industrială a coloranților, împreună cu cele două întreprinderi producătoare de coloranți „COLOROM"-Codlea și „SINTOFARM"-București, au organizat la Codlea, în zilele de 17 și 18 mai 1981, o manifestare tehnico-științifică ce a prilejuit o întîlnire între producătorii de coloranți și înălbitori optici cu beneficiarii acestor produse. Această manifestare a reunit un număr de circa 200 de participanți, lucrători din institute și centre de cercetare, învățămîntul superior, reprezentanți ai centralelor industriale și ai ministerelor de resort, întreprinderi din cadrul Ministerului Industriei Chimice și al Ministerului Industriei Ușoare.

În cuvîntul de deschidere, rostit de reprezentantul Centralei industriale de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri, s-a reliefat importanța preocupărilor legate de realizarea și dezvoltarea coloranților, produse ale chimiei de sinteză fină și mic tonaj. „Programul — directivă de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000", elaborat din inițiativa și sub conducerea nemijlocită a tovarășului Nicolae Ceaușescu, prevede trecerea mai hotărită de la chimia de volum la cea de sinteză fină și mic tonaj. Aceasta implică angajarea hotărîtă a tuturor specialiștilor care lucrează în acest sector pentru înfăptuirea importantelor sarcini ce decurg din acest măreț program.

De asemenea au fost reliefate importanța și rolul cercetării în domeniul coloristic, care de-a lungul celor 25 de ani a contribuit la realizarea, la introducerea în fabricație și în consum a tuturor coloranților și pigmenților organici cercetați.

Totodată s-a evidențiat activitatea specialiștilor coloriști care își desfășoară activitatea pe lîngă Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri, care au sarcina de a rezolva toate problemele tehnice ce apar în relația producător de coloranți — beneficiar.

În continuare, au fost prezentate lucrări tratînd diferite aspecte ale cercetării, fabricației și aplicării în domeniul coloranților, înălbitorilor optici și auxiliarilor textili, și anume:

— Unele probleme legate de rezistența la lumină a materialelor textile înălbite optic.

— Relația sinteză—aplicare a coloranților, parte integrantă a cercetării și dezvoltării industriei de coloranți din țara noastră.

— Aspecte privind utilizarea în industria textilă a coloranților fabricați în țară.

— Optimizarea imprimării cu coloranți de dispersie a materialelor din fire poliesterice.

— Algoritmi utilizați în elaborarea pe cale instrumentală a rețetelor de vopsire.

— Coloranți melacril. Studii privind determinarea concentrației și purității coloranților unitari și de amestec prin metode fizico-chimice și vopsiri comparative.

— Egalizatori cationici. Studii privind combinabilitatea egalizatorilor.

— Aspecte privind solubilitatea în apă a coloranților ionici.

— Aspecte practice legate de unele erori la vopsirea și aprecierea subiectivă a rezistențelor.

— Diversificarea produselor auxiliare destinate industriei textile și de pielărie în cincinalul 1976—1980.

— Coloranți acizi pentru vopsirea blănurilor.

— Modificații cristaline în seria înălbitorilor bis-triazinil stilbenici.

— Selecționarea unor coloranți la vopsirea fibrelor poliamide.

— Aspecte practice legate de vopsirea aluminiului eloxat cu coloranți organici.

Cu ocazia acestei întîlniri s-au evidențiat preocupările specialiștilor pentru introducerea metodelor moderne de măsurare obiectivă a culorii, de optimizare a rețetelor industriale de vopsire și imprimare, precum și de extindere a domeniilor de utilizare a coloranților pe noi suporturi și prin noi procedee tehnologice de aplicare.

Lucrările cu caracter general informativ, „Relația sinteză—aplicare a coloranților, parte integrantă a cercetării și dezvoltării industriei de coloranți din țara noastră" și „Diversificarea produselor auxiliare destinate industriei textile și de pielărie, în cincinalul 1976—1980", au prezentat evoluția dezvoltării industriei de coloranți și auxiliari pentru industria textilă și de pielărie și preocupările de viitor în aceste domenii. A rezultat din aceste lucrări că o mare parte din consumul intern de coloranți și auxiliari este asigurat din țară, ca rezultat al muncii asidue de cercetare și introducere în fabricație a numeroaselor produse solicitate de beneficiari. Sarcinile de creștere a exportului acestor două sectoare ale industriei organice de mic tonaj sînt mari și vor putea fi realizate numai printr-o colaborare strînsă între cercetare—proiectare—învățămînt—întreprinderi producătoare și beneficiari.

Aceste lucrări au evidențiat, de asemenea, rolul cercetării aplicative și contribuția acestui sector de activitate, care în strînsă și permanentă colaborare cu cercetarea de sinteză, contribuie nemijlocit la realizarea unor tehnologii care să conducă la obținerea de produse cu caracteristici competitive cu mărcile similare pe piața internațională, la perfecționarea tehnologiilor existente și la realizarea de noi produse prin procese de finisare—condiționare.

Dintre lucrările cu caracter aplicativ se evidențiază cele prezentate de specialiști de la Laboratorul de aplicare industrială a coloranților, și anume: „Aspecte practice legate de vopsirea aluminiului eloxat cu coloranți organici", „Coloranți acizi pentru vopsirea blănurilor" și „Selecționarea unor coloranți la vopsirea fibrelor poliamidice". Acestea se referă la diversificarea domeniilor de utilizare a produselor existente. Introducerea în practică a acestor rezultate va permite, pe de o parte, eliminarea unor produse din import, iar pe de altă parte rentabilizarea fabricației unor coloranți de tonaj mic, prin creșterea consumului acestora. Se menționează, de asemenea, și unele lucrări cu caracter teoretic — aplicativ: „Aspecte privind solubilitatea în apă a coloranților ionici" și „Modificații cristaline în seria alibitorilor bis-triazinil stilbenici", prezentate de specialiști de la Centrul de cercetări pentru coloranți și Întreprinderea „Sintofarm" București, lucrări ce au dezvăluit aspecte teoretice referitoare la parametrii de importanță practică mare în fabricația și perfecționarea tehnologiilor de coloranți și înălbitori optici.

Atît lucrările prezentate, cît și discuțiile purtate, au prilejuit un larg schimb de opinii între specialiștii care își desfășoară activitatea în domeniul fabricației și aplicării coloranților și înălbitorilor optici organici de sinteză.

Manifestarea organizată a fost deosebit de fructuoasă, contribuind la întreținerea unui dialog permanent între producători și beneficiari, la soluționarea imediată a problemelor majore ce apar în fabricația coloranților și înălbitorilor optici și în utilizarea acestor produse.

Cu această ocazie în sala Clubului „COLOROM", a fost organizată o expoziție tehnică, în care s-au prezentat cele mai noi produse realizate de către fabricile de coloranți și posibilitățile lor de aplicare.

Materialele prezentate cu această ocazie vor constitui conținutul unui volum special, care va fi pus la dispoziția tuturor specialiștilor în vederea informării.

BARBACARU EUGENIA

Congresul al II-lea al consiliilor oamenilor muncii din industrie, construcții, transporturi, circulația mărfurilor și finanțe

În perioada 24—26 iunie 1981 au avut loc lucrările celui de-al doilea Congres al consiliilor oamenilor muncii din industrie, construcții, transporturi, circulația mărfurilor și finanțe, forumul suprem al autoconducerii muncitorești, socialiste din patria noastră.

Cel de-al II-lea Congres al consiliilor oamenilor muncii, convocat din inițiativa tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Consiliului Național al Oamenilor Muncii, a constituit un eveniment de mare importanță în viața social-politică a poporului român, a patriei noastre socialiste, a participării oamenilor muncii la conducerea întregii societăți, la dezvoltarea și adîncirea democrației muncitorești.

La lucrările Congresului, care s-au desfășurat atît în plen, cît și pe secțiuni, au participat 11 000 oameni ai muncii, din care 3581 muncitori și maiștri direct din producție, precum și tehnicieni, ingineri, cercetători, proiectanți, economiști, activiști de partid și de stat.

Dezbaterile care au avut loc au fost marcate de conținutul magistralei expuneri a tovarășului Nicolae Ceaușescu. Ideea fundamentală a expunerii, idee aflată la baza întregii politici a partidului nostru, este grija față de destinele poporului, preocuparea ca fiecare om al muncii să trăiască din ce în ce mai bine, să-și înnobileze spiritul prin asimilarea valorilor culturii naționale, a tot ce este durabil și profund umanist în cultura universală.

Garanția păsirii cu fermitate pe acest drum o dau și direcțiile dezvoltării noastre economico-sociale, așa cum sînt ele prevăzute în cincinalul 1981—1985. Caracterizînd acest program, secretarul general al partidului a arătat că acesta „asigură dezvoltarea armonioasă a forțelor de producție pe întreg teritoriul țării, perfecționarea relațiilor sociale, ridicarea continuă a gradului de civilizație, a nivelului de trai material și spiritual al poporului", obiectivul strategic al acestui program constituindu-l trecerea României din stadiul de țară în curs de dezvoltare la stadiul de țară mediu dezvoltată. „În centrul întregii activități economico-sociale — se arată în expunere — trebuie să punem realizarea unei noi calități a muncii și a vieții, aplicarea largă a cuceririlor revoluției tehnico-științifice, dezvoltarea puternică a științei și învățămîntului, factori fundamentali ai făuririi socialismului și comunismului, ridicarea nivelului profesional, tehnic, științific și cultural al tuturor oamenilor muncii".

Cea de-a doua zi a lucrărilor a fost polarizată de realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în funcția de președinte al Consiliului Național al Oamenilor Muncii.

În hotărîrea Congresului al II-lea al consiliilor oamenilor muncii cu privire la alegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în înalta funcție, se menționează: „forumul suprem al autoconducerii muncitorești, socialiste din patria noastră, dînd glas dorinței viu și puternic manifestate în adunările generale ale oamenilor muncii și în conferințele reprezentanților acestora pe județe și din municipiul București, exprimînd voința deplină a clasei muncitoare, a tuturor celor ce muncesc, fără deosebire de naționalitate,

în spiritul principiilor profund democratice care guvernează viaţa noastră economică şi socială, hotărăsc, în deplină unanimitate, alegerea ca preşedinte al Consiliului Naţional al Oamenilor Muncii a celui mai strălucit reprezentant al clasei muncitoare, al poporului român, omul a cărui gîndire cutezătoare şi neobosită activitate practică se află la temelia marilor victorii ale naţiunii noastre şi a temerarelor sale programe de viitor — tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretarul general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România".

În concepţia partidului, a secretarului general, cercetarea ştiinţifică, dezvoltarea tehnologică şi introducerea progresului tehnic sînt chemate să sprijine şi, în acelaşi timp, să devanseze întreaga dezvoltare a societăţii, să abordeze cu responsabilitate şi curaj problemele noi, de perspectivă, care să creeze rezerva de soluţii, baza întocmirii viitoarelor planuri de dezvoltare ale economiei.

Politica ştiinţei şi tehnologiei adoptate de Partidul Comunist Român pune pe primul plan cunoaşterea şi valorificarea superioară a tuturor resurselor de materii prime, materiale, energie şi combustibili, crearea de produse noi cu valoare şi competitivitate sporită, elaborarea de tehnologii care să conducă la creşterea productivităţii muncii, îmbunătăţirea condiţiilor de muncă şi de viaţă, a stării de sănătate a populaţiei etc.

Rolul pe care îl acordă conducerea partidului ştiinţei şi tehnologiei în făurirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate este marcat şi de prezenţa pentru dezbatere în cadrul Congresului a „Programului cu privire la introducerea cuceririlor revoluţiei tehnico-ştiinţifice în toate ramurile economiei şi intensificarea progresului tehnic, modernizarea şi înnoirea producţiei în cincinalul 1981—1985.

Acest „Program", elaborat sub conducerea şi participarea nemijlocită a tovarăşei academician dr. ing. Elena Ceauşescu, are în vedere următoarele orientări şi direcţii principale:

— dezvoltarea bazei de materii prime prin introducerea în circuitul economic de noi zăcăminte, valorificarea complexă a materiilor prime şi materialelor, prelucrarea superioară şi valorificarea subproduselor tehnologice;

— dezvoltarea bazei energetice prin valorificarea eficientă a resurselor energetice naţionale şi a noilor surse de energie;

— realizarea şi diversificarea producţiei în vederea reducerii importurilor şi creşterea competitivităţii produselor la export;

— perfecţionarea proceselor de producţie pentru a se obţine o economie sporită de materiale şi a se reduce consumul specific de materii prime, combustibil şi energie;

— asigurarea utilajelor cu performanţe înalte, necesare echipării tehnice moderne a tuturor ramurilor economiei naţionale, prin realizarea de sisteme complexe, cu integrarea mecanicii fine, electronicii şi tehnicii de calcul;

— ridicarea nivelului calitativ şi competitiv al produselor şi serviciilor, prin realizarea şi introducerea în producţie a unor tehnologii şi procese de fabricaţie eficiente;

— sporirea productivităţii muncii prin introducerea prelucrării electronice a datelor în conducerea, planificarea şi urmărirea activităţii în diferite domenii ale economiei naţionale, extinderea conducerii automate a proceselor de producţie, mecanizarea lucrărilor în construcţii, transporturi etc.;

— înfăptuirea programului de construcţii, prin elaborarea şi perfecţionarea soluţiilor constructive şi tehnologice pentru construcţia de locuinţe şi obiective de interes economic şi social;

— introducerea şi extinderea acţiunii de tipizare menite să contribuie la reducerea cheltuielilor materiale şi la creşterea productivităţii în ansamblul producţiei sociale;

— dezvoltarea cercetărilor în domeniul agriculturii, silviculturii şi biologiei, în scopul creşterii substanţiale a producţiei vegetale şi zootehnice şi al creşterii eficienţei utilizării fondului funciar şi forestier;

— protecţia apei, aerului şi solului, ocrotirea sănătăţii şi crearea celor mai bune condiţii de muncă şi viaţă;

— dezvoltarea cercetărilor teoretice fundamentale menite să asigure formarea unei rezerve de soluţii ştiinţifice proprii necesare rezolvării unor probleme tehnice şi economice de perspectivă.

În cadrul lucrărilor, în pien şi pe secţiuni, a luat cuvîntul un însemnat număr de reprezentanţi ai oamenilor muncii, care s-au referit la activitatea desfăşurată şi sarcinile ce le revin în domeniul cercetării ştiinţifice, ingineriei tehnologice, proiectării şi introducerii progresului tehnic, în lumina materialelor supuse spre dezbatere.

În cuvîntul său, de la înalta tribună, tovarăşul prof. Ion Ursu, preşedintele Biroului Executiv al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie a arătat:

„Secretarului general al partidului nostru, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, îi datorăm faptul că avem astăzi o armonioasă şi eficientă concepţie cu privire la rolul ştiinţei şi tehnicii în viaţa naţiunii noastre şi în activitatea de cooperare internaţională, pentru o conlucrare strînsă a oamenilor de ştiinţă de pretutindeni, pentru o lume mai dreaptă şi mai bună, pentru o lume a păcii şi progresului. Iată de ce oamenii muncii din cercetare, la unison cu întregul nostru popor, sînt mîndri şi vă felicită din adîncul inimii lor, mult iubite şi stimate tovarăşe Nicolae Ceauşescu, pentru înalta distincţie conferită, „Om al anului 1980 — pentru pace".

Celui mai iubit şi mai stimat fiu al poporului nostru îi datorăm faptul că astăzi, în viaţa noastră, ştiinţa şi tehnologia se integrează în mod organic în constelaţia de factori fundamentali care asigură dezvoltarea continuă şi multilaterală a societăţii noastre socialiste.

Ritmurile de dezvoltare în care ţara noastră este angajată, exigenţele reducerii consumurilor de materii prime, materiale şi energie, imperativul echilibrării balanţei comerciale externe impun în acest cincinal responsabilităţi deosebite activităţii de cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi de introducere a

progresului tehnic. Aşa cum arăta în repetate rînduri tovarăşul Nicolae Ceauşescu, construirea celei mai înaintate societăţi, societatea comunistă, nu poate fi concepută fără cunoaşterea şi stăpînirea fenomenelor naturii şi societăţii, a legităţilor obiective ce guvernează realitatea.

În dezbaterea Congresului nostru se află « Programul cu privire la introducerea cuceririlor revoluţiei tehnico-ştiinţifice în toate ramurile economiei şi intensificarea progresului tehnic, modernizarea şi înnoirea producţiei în cincinalul 1981—1985». Acest program este menit să conducă la transpunerea în viaţă a concepţiei tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretarul general al partidului, potrivit căreia, „Cercetarea, ingineria şi proiectarea trebuie să susţină efectiv indicatorii cantitativi şi calitativi ai planului naţional unic de dezvoltare a economiei naţionale, de progres şi bunăstare a poporului nostru".

Tovarăşul Gheorghe Caranfil, preşedintele Consiliului de conducere al Ministerului Industriei Chimice, a menţionat că introducerea progresului tehnic în chimie în această perioadă s-a materializat prin fabricarea de noi sortimente de fire poliesterice, răşini pentru industria constructoare de maşini şi cea de mobilă, auxiliari pentru prelucrarea metalelor, aditivi pentru uleiuri, noi tipuri de pesticide, noi intermediari pentru coloranţi, medicamente şi detergenţi. Oamenii muncii din industria chimică şi-au luat angajamentul ferm de a realiza indicatorii planificaţi pe anul 1981 la un nivel calitativ superior, de a realiza exportul în condiţii de eficienţă sporită.

„Vreau să subliniez în mod deosebit — a spus în continuare vorbitorul — că întreaga dezvoltare a industriei chimice în perioada următoare se va face pe baza cercetării şi concepţiei proprii şi vă rog să-mi permiteţi să mulţumesc tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu pentru sprijinul şi contribuţia sa directă la realizarea tehnologiilor moderne româneşti.

Urmărind ridicarea nivelului tehnic calitativ al producţiei, valorificarea superioară a materiilor prime, o mai bună organizare a producţiei, împreună cu Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, acţionăm cu toată hotărîrea pentru asigurarea realizării întocmai a programelor stabilite pentru introducerea cu mai multă fermitate a tehnologiilor noi, tipizarea şi reducerea normelor de consum, cu precădere la produsele energointensive, pentru scurtarea fazelor de cercetare şi introducerea rapidă în producţia industrială a rezultatelor obţinute. În acest scop, am constituit grupe mixte de cercetători, proiectanţi, ingineri tehnologi, care lucrează direct în producţie pentru transpunerea cercetărilor în practica industrială".

Prezentînd în continuare principalele direcţii ale dezvoltării industriei chimice în actualul cincinal, vorbitorul a spus: „Faţă de un ritm mediu anual de 11,8 la sută, subramurile care asigură o valorificare superioară a materiilor prime vor avea o dezvoltare superioară. Industria produselor macromoleculare, de exemplu, va creşte cu 27 la sută, industria de medicamente şi farmaceutică — cu 24 la sută, industria cauciucului sintetic — cu 18 la sută, industria de detergenţi, săpunuri şi cosmetice — cu 22,2 la sută".

Făcînd o analiză a modului în care au acţionat oamenii muncii din Institutul de cercetări chimice — ICECHIM pentru transpunerea în practică a sarcinilor ce le-au revenit, precum şi măsurile întreprinse pentru obţinerea unor rezultate mai bune în activitatea lor, tovarăşa ing. Viorica Dobrescu, preşedintele consiliului ştiinţific al institutului, a arătat:

„Acţionînd pentru transpunerea în viaţă a sarcinilor încredinţate de conducerea de partid şi de stat cercetării ştiinţifice din ţara noastră, sub conducerea şi îndrumarea permanentă a tovarăşei Elena Ceauşescu, ilustru savant şi om politic, colectivul ICECHIM, a obţinut, în cincinalul trecut, succese importante. Astfel, au fost finalizate cercetările pentru 462 tehnologii cu o eficienţă economică preliminată la aplicare de peste 7 miliarde lei. Pe baza cercetărilor ICECHIM au fost obţinute în aceşti ani peste 350 produse noi, cu o valoare de peste 3 miliarde lei/an, şi au fost puse în funcţiune 26 instalaţii industriale noi, realizate pe baza cercetării proprii, cu o valoare a producţiei de peste 2 miliarde lei/an; alte 15 instalaţii sînt în curs de realizare.

Vă informăm, tovarăşe secretar general, că cercetătorii din ICECHIM participă nemijlocit, pe plat-

formele industriale, la asigurarea intrării în funcțiune a acestor obiective. Au fost realizate prin microproducție, în vederea eliminării importului, produse în valoare de 227 milioane lei, beneficiile realizate de colectivul nostru în acești ani depășind 235 milioane lei.

Pentru a răspunde mai bine sarcinilor ce ne revin în acest an și în noul cincinal, planurile de cercetare au fost astfel orientate, încît să corespundă domeniilor celor mai importante ale economiei naționale, pentru a căror dezvoltare au fost întocmite programe speciale. Aș menționa folosirea mai eficientă a componenților din țiței, perfecționarea proceselor catalitice, realizarea de noi elastomeri, tehnopolimeri, fire și fibre chimice, coloranți și pigmenți organici, cercetările în domeniul surselor noi de energie și altele. Ne preocupăm, de asemenea, în mod deosebit de perfecționarea tehnologiilor existente, de reducerea continuă a consumurilor de energie, materii prime și materiale, de valorificarea subproduselor și eliminarea importului de produse chimice".

Dintre cuvintele reprezentanților consiliilor oamenilor muncii din industria chimică care au mai luat cuvîntul în plenul Congresului și s-au referit la activitatea de cercetare științifică și de introducere a progresului tehnic, am reținut intervenția tovarășei Elena Deliu de la Combinatul de îngrășăminte chimice — Slobozia, care a spus: „În prezent, în colaborare cu Facultatea de inginerie chimică din Iași, consiliul oamenilor muncii se preocupă de valorificarea celoligninei pentru obținerea unor noi sortimente de îngrășăminte chimice".

Referindu-se în continuare la eforturile depuse pentru creșterea calității și eficienței economice în toate domeniile de activitate, vorbitoarea a menționat activitatea susținută desfășurată de colectiv în direcția valorificării superioare a resurselor secundare. Între rezultatele obținute se numără: folosirea apelor reziduale cu conținut de azot, prin introducerea lor, cu bune rezultate, în sistemul de irigații; recuperarea argonului din gaze reziduale într-o instalație intrată în aceste zile în probe tehnologice, în care se vor produce peste 1 milion m^3 argon pe an.

Tovarășa Maria Brăilescu, de la Combinatul de fibre artificiale — Brăila, a raportat: „Am livrat partenerilor externi produse de bună calitate, neînregistrîndu-se nici un refuz sau reclamație. Dealtfel, realizarea unei producții de calitate superioară sarcinilor de plan, prin extinderea gamei de produse pe criterii stricte de calitate și eficiență, s-a concretizat într-o valoare suplimentară de aproape 1 milion lei. În acest sens, așa cum ne-ați indicat cu prilejul vizitei de lucru în combinatul nostru în 1978, am realizat la scară industrială celofibra tip lînă colorată în masă, folosind coloranți românești, pe baza cercetării proprii și în colaborare. Pînă în prezent am obținut o gamă de 14 nuanțe, dintre care 11 au fost omologate și reținute de industria ușoară. Ca urmare a aplicării cu bune rezultate a pîrghiilor noului mecanism economico-financiar, a preocupării pentru asimilarea în producție a unor piese de schimb, subansamble și produse, cît și prin recondiționări, am redus efortul valutar în 1980 cu 750 mii dolari, iar în primele cinci luni din acest an cu peste 1,4 milioane lei".

Tovarășul Gheorghe Huian, de la Combinatul de fibre sintetice — Iași, a spus, printre altele: „Sub conducerea organizației de partid, consiliul oamenilor muncii a concentrat preocupările întregului colectiv spre introducerea progresului tehnic, dezvoltarea activității de invenții și inovații. Astfel, în cincinalul 1976—1980 au fost omologate de către O.S.I.M. 40 de invenții, din care 16 au fost aplicate cu o eficiență economică postcalculată de 61 milioane lei. Prin valorificarea superioară a subproduselor, a resurselor secundare refolosibile — pe baza promovării unor tehnologii noi —, cheltuielile de producție au fost reduse cu 26,8 milioane lei, iar importul cu 36,7 milioane lei. Totodată, a sporit exportul cu 39,6 milioane lei și s-a realizat un spor de beneficiu pe seama produselor noi în valoare de 151 milioane lei. Pe primele 5 luni ale anului acesta s-a obținut un spor de producție de 25,8 milioane lei".

În cuvintele rostite în ședințele secțiunii *pentru aplicarea rezultatelor cercetării tehnico-științifice introducerea progresului tehnic, modernizarea tehnologiilor de fabricație și asimilarea de produse noi*, vorbitorii, evidențiind succesele înregistrate în ultima perioadă în domeniul cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic, au arătat că acestea sînt strîns legate de orientarea clară a partidului și statului nostru, de concepția de amplă perspectivă a tovarășului Nicolae Ceaușescu privind rolul tot mai important ce revine științei în dezvoltarea economică și socială a țării.

Înfăptuirile importante din domeniul afirmării revoluției tehnico-științifice în patria noastră, au arătat vorbitorii, sînt nemijlocit legate de activitatea neobosită desfășurată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu — personalitate marcantă a vieții politice și științifice naționale și internaționale, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, care prin prodigioasa sa activitate pe tărîmul științei, prin perfecționările aduse structurilor organizatorice și de conducere a făcut ca știința și tehnologia să-și sporească tot mai mult contribuția la înfăptuirea progresului economic și social al țării.

În cadrul dezbaterilor, participanții au reliefat preocupările consiliilor oamenilor muncii și consiliilor științifice din întreprinderi și unități de cercetare științifică și inginerie tehnologică în direcția reducerii consumurilor, a descoperirii și punerii în valoare a noi surse de materii prime și materiale, de combustibil și energie, precum și de valorificarea superioară a acestora, probleme de importanță vitală pentru progresul întregii noastre economii.

A fost evidențiat faptul că promovarea progresului tehnic, concretizat prin extinderea mecanizării și automatizării, aplicarea a numeroase procedee tehnice și tehnologice avansate în industrie, agricultură, construcții, transporturi și telecomunicații, a contribuit la înnoirea și dezvoltarea producției, la sporirea susținută a productivității muncii, la reducerea costurilor de producție, la creșterea calității și competitivității produselor.

A. MĂGUREANU

MIHAI RUSU
CORNELIA VASILE
CRISTOFOR I. SIMIONESCU

Deşeurile solide — sursă de materii prime şi energie

C.Z. 66.004.8

Se prezintă o privire de ansamblu asupra acumulării de deşeuri solide, implicaţiile lor asupra mediului ambiant, compoziţie, etc. Se insistă asupra necesităţii reintegrării lor în circuitul de materii prime şi energie evidenţiindu-se posibilităţile oferite de utilizarea deşeurilor, ca surse secundare de materii prime şi energie.

The paper presents a general insight on the accumulation of solid wastes, their implications on the environment, composition, etc. The stress is laid on the necessity to reintegrate them in the cycle of raw materials and energy and on the possibilities of using the wastes as secondary sources of feedstocks and energy.

Дается общий обзор по накоплению твердых отходов, их влиянию на окружающую среду, составу и т.п. Делается упор на необходимость ввода их снова в сырьевой и энергетический кругооборот выявляя возможности, представляемые использованием отходов в качестве вторичного источника сырья и энергии.

Activitatea de zi cu zi a omului este posibilă numai în măsura în care el are asigurate mijloacele materiale de trai. Pentru a-şi procura bunurile necesare vieţii, în afară de capacitatea sa de muncă, omului îi mai este necesar şi un obiect al muncii. Obiectul muncii omului, la sursa lui primară, îl constituie natura. Omul s-a obişnuit să ia din natură materiile prime şi energia, să le folosească direct sau în urma unui proces de prelucrare şi apoi să arunce din nou în natură ceea ce nu-i mai este necesar.

Natura asigură refacerea ciclică a multora dintre materiile aruncate, după un timp mai lung sau mai scurt, ele putînd fi din nou utilizate, fiind, deci, resurse regenerabile. Există şi resurse neregenerabile, prin a căror consumare în procesul de producţie, după un anumit timp se va ajunge la epuizarea lor. Din nefericire, aceste resurse constituie în prezent materii prime importante pentru desfăşurarea activităţii umane.

Analizele statistice bazate pe consumul actual de materii prime şi ritmul de creştere economică au scos în evidenţă pericolul epuizării unora dintre resursele naturale după un timp relativ scurt (tabelul 1).

Creşterea continuă a producţiei materiale, a nivelului de trai, precum şi creşterea demografică atrag după sine o mărire considerabilă a consumului de materii prime, produse şi energie, iar acesta, la rîndul său, va conduce la generarea unor cantităţi sporite de deşeuri, materiale care nu mai sînt utile în procesul de producţie sau în consum.

Dr. ing. MIHAI RUSU, Institutul politehnic — Iaşi, Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. CORNELIA VASILE şi acad. prof. CRISTOFOR I. SIMIONESCU, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

Tabelul 1

ESTIMAREA NUMĂRULUI DE ANI DUPĂ CARE UNELE REZERVE DE MATERII PRIME (EXPRIMATE ÎN RESURSE NEREGENERABILE) SE VOR EPUIZA [1, 2].

Materia primă	În ritmul consumului actual	Ţinînd seama de ritmul de dezvoltare
Aluminiu	100	31
Mangan	—	46
Cobalt	110	60
Molibden	—	34
Plumb	26	21
Mercur	—	13
Cupru	36	21
Argint	—	13
Zinc	23	18
Fier	240	93
Nichel	150	53
Petrol	43	25
Cărbuni	140	87
Gaze naturale	50	30

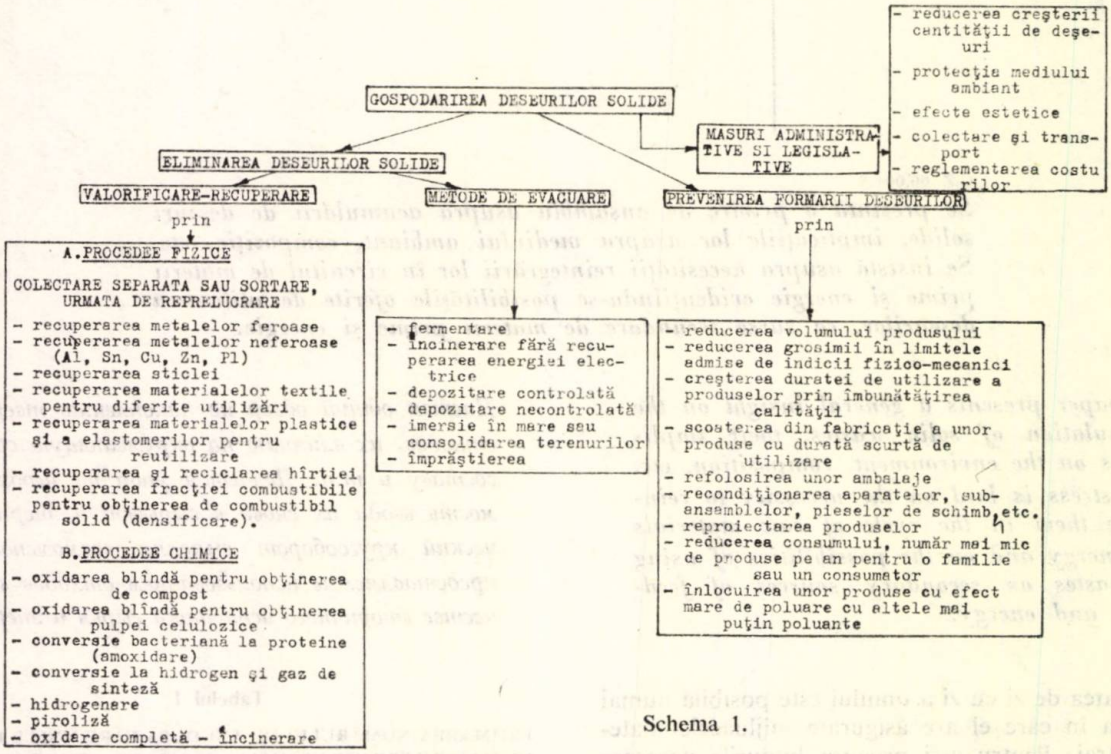
Multă vreme oamenii nu şi-au pus problema dacă natura, mediul înconjurător, acceptă sau nu deşeurile generate de activitatea zilnică. Majoritatea deşeurilor sînt, însă, materii neregenerabile, de aceea a apărut poluarea mediului ambiant şi, de aici, necesitatea rezolvării unor probleme ecologice privind conservarea mediului atît pentru ocrotirea regnului vegetal şi animal, cît şi din considerente estetice.

Activitatea intensă a omului în ultimele decenii a dus la generarea unei cantităţi imense de deşeuri, de 30 000 km^3, deşeurile solide reprezentînd 7% din acestea.

Deşeurile solide sînt formate din gunoaie, rebuturi şi alte materiale sau reziduuri provenite din activităţile industriale, agricole, comerciale, minerit etc.; nu se includ materialele solide dizolvate în apele de canal, irigaţii sau ape reziduale şi materialele rezultate de la uzinele nucleare [3].

industrializare) şi de specificul activităţilor, aşa cum demonstrează datele prezentate în tabelul 2.

Se observă o variaţie importantă a compoziţiei procentuale a deşeurilor din cele două ţări şi totodată variaţii de la un an la altul şi de la un sezon la altul (fig. 1). Din aceste deşeuri ~67% reprezintă



Schema 1.

Datorită cerinţelor impuse de protejarea mediului ambiant şi crizele actuale de materii prime şi energie, a apărut necesitatea elaborării unor măsuri de gospodărire şi de tratare a deşeurilor solide, acestea implicînd activităţi de colectare, separare, depozitare, transport, transfer, prelucrare, tratament şi distrugere, precum şi programe de dezvoltare în raport cu valorificarea deşeurilor şi conservarea resurselor, care au fost sistematizate în schema 1.

Valorificarea deşeurilor (sau materialelor refolosibile) înseamnă redobîndirea unor materiale sau energie din deşeuri, cu alte cuvinte utilizarea economică a unui deşeu, iar conservarea resurselor înseamnă prevenirea generării deşeurilor, reducerea cantităţii de deşeuri şi, în general, a consumului de materii prime prin reproiectarea produselor, schimbarea consumului şi utilizarea produselor recuperate [3]. Valorificarea şi reducerea cantităţii sînt căile majore pentru rezolvarea problemei deşeurilor solide.

Acumularea şi compoziţia deşeurilor solide

S-a apreciat că în anul 1975 s-au acumulat în lume 2 000 km³ deşeuri solide, iar pentru anul 2 015 se prevede ca această cantitate să fie de 4 000 km³. viteza medie de creştere a deşeurilor solide fiind de 0,6 kg/an şi locuitor (sau 1,5—2,4%) [4]. Cantitatea de deşeuri solide pe locuitor şi compoziţia acestora variază de la o ţară la alta şi de la o localitate la alta, în funcţie de nivelul de dezvoltare (gradul de

Tabelul 1

COMPOZIŢIA DEŞEURILOR STRADALE, ÎN ANGLIA ŞI STATELE UNITE ALE AMERICII [5, 6]

Componenţa	Compoziţia %, gr.	
	Anglia — 1973	S.U.A. — 1975
Hîrtie	10,0	29,06
Metale	5,4	9,5
Materiale plastice	1,4	3,4
Sticlă	0,5	10,39
Lemn	3,6	3,8
Pietriş, cărămizi	5,4	43,26
Praf, nisip	73,7	

materiale combustibile, iar ~37%, materiale necombustibile. Compoziţia fiecăreia dintre componente este redată ilustrativ în figurile 2 şi 3.

Avînd în vedere compoziţia deşeurilor solide, în continuare se descriu posibilităţile de valorificare a cîtorva dintre componentele lor.

Deşeurile solide — sursă secundară de materii prime

Sub denumirea de sursă secundară sau material secundar se încadrează, în primul rînd, deşeurile provenite din activitatea de producţie a întreprinderilor, fie în atelierele specializate ale acestora (deşeuri de tip A), fie din activităţile generale (deşeuri de tip B). Deşeurile industriale de tip A au în majoritatea cazurilor o compoziţie fixă şi un grad mic de

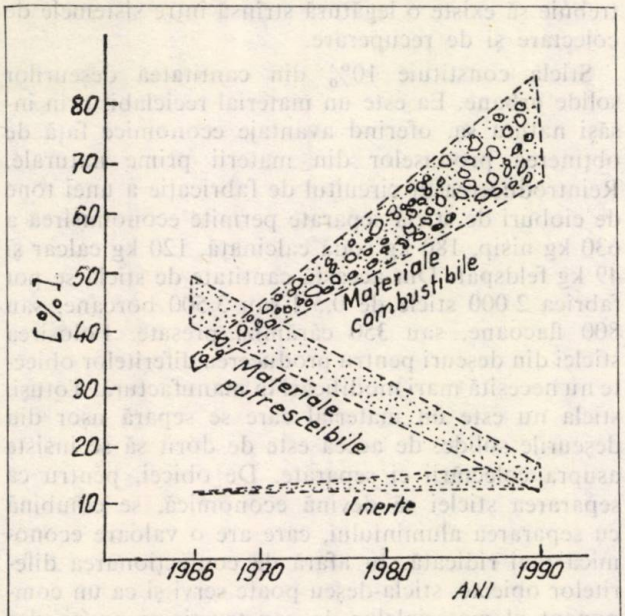


Fig. 1. Variația în timp a diferitelor tipuri de deșeuri.

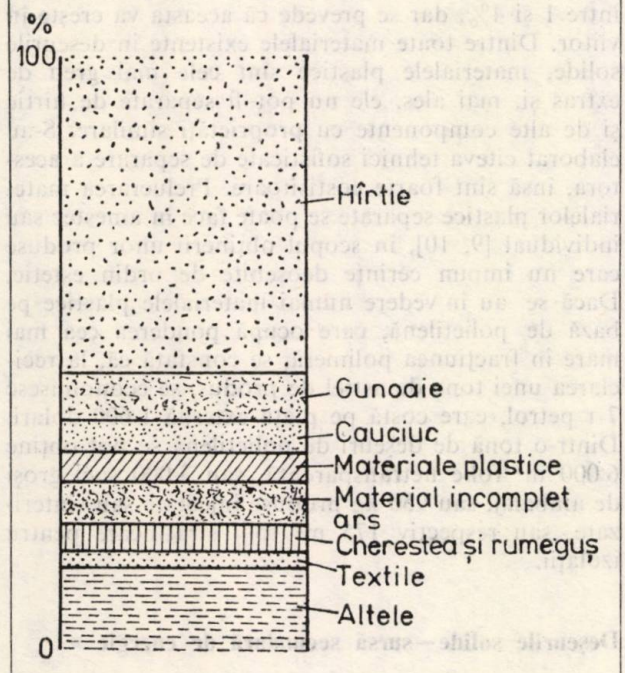


Fig. 2. Diagramă ilustrativă privind compoziția părții combustibile a deșeurilor urbane.

contaminare. Ele se colectează ușor și de cele mai multe ori se recirculă direct în procesul de fabricație. Numai rare ori astfel de deșeuri părăsesc incinta uzinelor în care se produc, și atunci numai cu scopul de a fi prelucrate în întreprinderile specializate, obținîndu-se produse cu o altă destinație decît cea pe care au o produsele din uzina care le-a generat.

Deșeurile provenite din întreaga activitate industrială, comercială etc. sînt amestecuri complexe, de aceea desemnarea lor ca resurse secundare pentru obținerea diferitelor produse se poate face numai după ce ele au fost supuse unor operații de sortare. Sortarea poate fi evitată în puține cazuri, și anume atunci cînd se face o colectare organizată a deșeurilor de diferite tipuri. Pînă în prezent există puține acțiuni de acest fel, de aceea și nivelul de valorificare a deșeurilor se menține scăzut față de cel de generare a acestora, întrucît sortarea este o operație dificilă și costisitoare.

În prezent se valorifică 6—7% din deșeurile solide fie prin operații de prelucrare în amestec, fie sortare; se prevede ca prin dezvoltarea tehnicilor de sortare, cantitatea de deșeuri solide reciclate să crească pînă la 25%.

Principalele materiale care pot fi valorificate din deșeuri sînt: hîrtia, fierul, sticla, aluminiul, anvelopele și materialele plastice. Separarea acestora din deșeurile solide urbane se poate realiza prin procedee adecvate, conform schemei 2.

Valorificarea deșeurilor de hîrtie implică colectarea și reutilizarea ei ca sursă de fibră pentru industrie. În general, produsele obținute din deșeurile de hîrtie

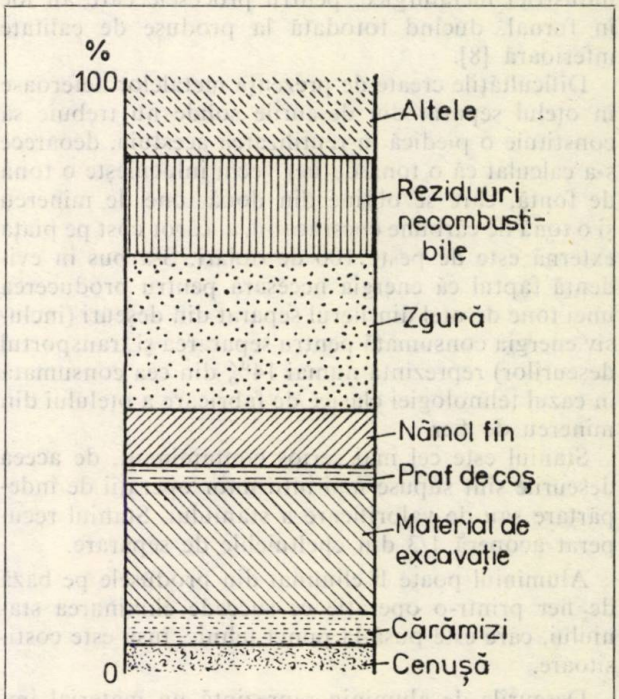
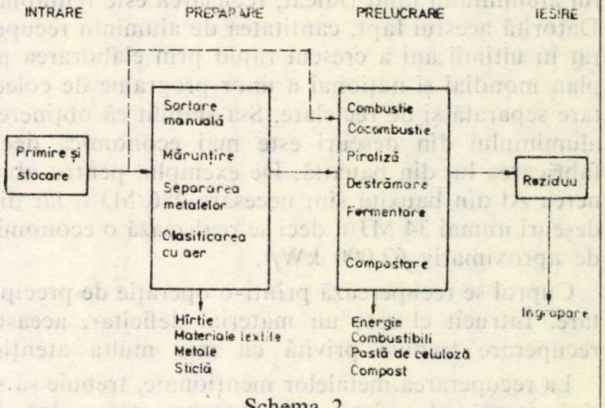


Fig. 3. Diagramă ilustrativă privind compoziția părții anorganice a deșeurilor urbane.



Schema 2.

sînt competitive cu cele din fibre noi. O tonă de hîrtie recuperată din deşeuri permite economisirea a 3–4 m^3 lemn, 800 kWh energie electrică şi 250 kg combustibil convenţional. Din această cantitate de hîrtie se pot realiza 12 500 ziare, 2 500 caiete sau 400 cutii de ambalaj.

Cu toate aceste avantaje, cantitatea de hîrtie recuperată în prezent este de numai 40–50%, faţă de cantitatea consumată, deoarece separarea ei din deşeuri nu este încă economică.

Materialele feroase constituie 7% din cantitatea de deşeuri solide provenite de la consumatori. Dificultăţile în reciclarea lor constau în faptul că, în realitate, oţelul aflat în deşeuri este un material compus, deoarece la utilizarea lui ca ambalaje pentru alimente se acoperă cu staniu, plumb, aluminiu sau diferite straturi de natură organică. Se apreciază că compoziţia aproximativă a metalului separat din deşeuri este: 92% oţel, 0,4% Sn; 1,5% Pb; 3,7% Al şi 1,8% acoperiri organice [7]. Componenţii neferoşi chiar în aceste proporţii ridică probleme serioase industriei metalurgice, pentru procesele care au loc în furnal, ducînd totodată la produse de calitate inferioară [8].

Dificultăţile create de prezenţa metalelor neferoase în oţelul separat din deşeurile solide nu trebuie să constituie o piedică în reutilizarea acestuia, deoarece s-a calculat că o tonă de fier vechi înlocuieşte o tonă de fontă, care se obţine din două tone de minereu şi o tonă de cărbune cocsificabil, al căror cost pe piaţa externă este de peste 100 de dolari. S-a pus în evidenţă faptul că energia necesară pentru producerea unei tone de oţel din fierul separat din deşeuri (inclusiv energia consumată pentru separarea şi transportul deşeurilor) reprezintă numai 14% din cea consumată în cazul tehnologiei clasice de fabricare a oţelului din minereu de fier.

Staniul este cel mai serios contaminant, de aceea deşeurile sînt supuse mai întîi unor operaţii de îndepărtare sau de valorificare a staniului. Staniul recuperat acoperă 1/3 din cheltuielile de separare.

Aluminiul poate fi eliminat din produsele pe bază de fier printr-o operaţie ce succede eliminarea staniului, care este pusă la punct tehnic, însă este costisitoare.

Deşeurile de aluminiu reprezintă un material important pentru reciclare. Ele sînt în proporţie de mai puţin de 1% din greutatea deşeurilor solide, însă costul aluminiului fiind ridicat, reciclarea este rentabilă. Datorită acestui fapt, cantitatea de aluminiu recuperat în ultimii ani a crescut rapid prin elaborarea pe plan mondial şi naţional a unor programe de colectare separată şi de reciclare. S-a stabilit că obţinerea aluminiului din deşeuri este mai economică decît fabricarea lui din bauxită. De exemplu, pentru obţinerea Al din bauxită sînt necesare 256 MJ/t, iar din deşeuri numai 34 MJ/t, deci se realizează o economie de aproximativ 62 000 kW/t.

Cuprul se recuperează printr-o operaţie de precipitare. Întrucît el este un material deficitar, această recuperare trebuie privită cu mai multă atenţie.

La recuperarea metalelor menţionate, trebuie să se ţină seamă că, odată cu avansarea proceselor de coroziune, eficienţa operaţiilor va scădea, de aceea trebuie să existe o legătură strînsă între sistemele de colectare şi de recuperare.

Sticla constituie 10% din cantitatea deşeurilor solide urbane. Ea este un material reciclabil prin însăşi natura sa, oferind avantaje economice faţă de obţinerea produselor din materii prime naturale. Reintroducerea în circuitul de fabricaţie a unei tone de cioburi de sticlă separate permite economisirea a 630 kg nisip, 180 kg sodă calcinată, 120 kg calcar şi 49 kg feldspat. Din această cantitate de sticlă se pot fabrica 2 000 sticle de 0,5 l sau 3 500 borcane, sau 800 flacoane, sau 350 cărămizi presate. Folosirea sticlei din deşeuri pentru producerea diferitelor obiecte nu necesită mari modificări în manufactură. Totuşi, sticla nu este un material care se separă uşor din deşeurile solide, de aceea este de dorit să se insiste asupra colectării ei separate. De obicei, pentru ca separarea sticlei să devină economică, se combină cu separarea aluminiului, care are o valoare economică mai ridicată. În afară de confecţionarea diferitelor obiecte, sticla-deşeu poate servi şi ca un component al materialelor de construcţie şi pavaj, dar în acest caz valoarea ei economică este mai mică.

Proporţia de materiale plastice în deşeuri variază între 1 şi 4%, dar se prevede că aceasta va creşte în viitor. Dintre toate materialele existente în deşeurile solide, materialele plastice sînt cele mai greu de extras şi, mai ales, ele nu pot fi separate de hîrtie şi de alte componente cu proprietăţi similare. S-au elaborat cîteva tehnici sofisticate de separare a acestora, însă sînt foarte costisitoare. Prelucrarea materialelor plastice separate se poate face în amestec sau individual [9, 10], în scopul obţinerii unor produse care nu impun cerinţe deosebite de ordin estetic. Dacă se au în vedere numai materialele plastice pe bază de polietilenă, care ocupă ponderea cea mai mare în fracţiunea polimeră, se constată că, la reciclarea unei tone de astfel de produs, se economisesc 7 t petrol, care costă pe piaţa externă 1 600 dolari. Dintr-o tonă de deşeuri de polietilenă se pot obţine 6 000 m^2 folie netransparentă, sau 3 000 saci groşi de ambalaj, sau 950 kg produse injectate sau sinterizate, sau respectiv 175 m^2 folli stratificate pentru izolaţii.

Deşeurile solide—sursă secundară de energie

S-a arătat că deşeurile solide conţin o proporţie foarte mare de materiale combustibile, care pot fi valorificate în scopuri energetice pentru obţinerea de combustibili gazoşi, lichizi sau solizi şi pentru producerea de abur sau electricitate, în funcţie de tehnica folosită pentru recuperarea energiei.

Se cunosc patru tehnici de recuperare a energiei din deşeurile solide [11, 12]:

— producerea aburului sau a electricităţii prin combustia separată sau în amestec cu cărbuni în incineratoare cu pereţi dubli, prin care circulă apa;

— piroliza sau distilarea distructivă;

— prelucrarea mecanică a deşeurilor solide combustibile în scopul obţinerii de combustibili;

— recuperarea gazului rezultat din degradarea biochimică a deşeurilor organice îngropate.

Incinerarea este tehnica cea mai simplă și, de aceea, cea mai răspîndită. Ea poate fi aplicată atît deșeurilor combustibile separate, cît și celor neseparate. Cantitatea de căldură generată prin arderea părții combustibile a deșeurilor variază între 9 500 și 12 000 kJ/kg. Cu creșterea proporției de materiale plastice în deșeuri crește conținutul lor caloric. Pe lîngă aportul caloric destul de însemnat, incinerarea contribuie la reducerea substanțială ~ (75%) a volumului deșeurilor.

Piroliza și prelucrarea mecanică a deșeurilor combustibile în scopul obținerii de combustibili necesită reducerea dimensiunii lor și sortarea. Produsele obținute în urma aplicării unui procedeu pirolitic sînt gaze cu putere calorică mică, medie sau mare, ulei greu și reziduu carbonic. Gazele cu putere calorică mică (4 000 kJ/m^3) se obțin prin piroliza în aer a deșeului. Datorită puterii calorice mici, ele nu se trimit la distanțe mari, folosindu-se mai ales pentru funcționarea independentă din punct de vedere energetic a instalației. Gazele cu putere calorică mare (13 500 kJ/m^3) și medie se obțin prin piroliza în mediu inert sau cu cantități mici de oxigen; ele pot fi folosite ca înlocuitor al gazului natural. De multe ori ele conțin cantități mari de hidrogen și oxid de carbon, care se pot separa și folosi ca înlocuitor al gazului de sinteză.

Uleiul greu de piroliză are caracteristici similare cu cel obținut din petrol, în plus are un conținut scăzut de sulf și hidrocarburi aromatice, și, deci, calități de combustie mai bune [13].

Instalațiile pentru obținerea combustibililor solizi au capacități mari de prelucrare. Se deosebesc între ele prin metodele de sortare a porțiunii organice. Pentru combustibili cu un grad înalt de rafinare este necesară o mărunțire secundară, sortare prin metode mai complicate și, uneori, chiar tratarea chimică. Concomitent cu obținerea acestor combustibili solizi se pot recupera și unii componenți ai părții necombustibile, ca: fierul, aluminiul, sticla și unele metale neferoase.

Gazul degajat din deșeurile îngropate (fermentație anaerobă) conține, în principal, metan și bioxid de carbon și, în funcție de viteza cu care se degajă, poate fi folosit în mai multe moduri, și anume:

a) injectarea într-o conductă de transport a gazului natural;

b) livrarea la un consumator aflat în apropierea locului de îngropare;

c) producerea de energie electrică;

d) tratarea ulterioară pentru creșterea calității în scopul înlocuirii gazului natural (eliminare de CO_2, H_2O, H_2S etc);

e) lichefiere;

f) conversie la alcool metilic.

Primele două procedee sînt ieftine și se aplică deseori la tratarea deșeurilor provenite din orașele mari; ultimele sînt costisitoare și se folosesc numai în cazurile în care viteza de degajare a gazului este mare.

Prin procedeele pirolitice și îngropare controlată, pe lîngă hidrocarburi, se pot obține metanol, etanol,

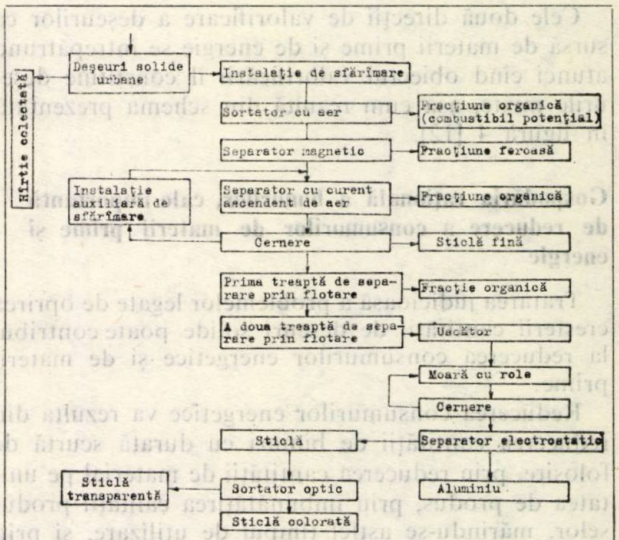


Fig. 4 Schema operațiilor principale implicate în tratarea deșeurilor solide.

amoniac și alte produse. Prin distilarea distructivă a deșeurilor de materiale plastice se formează monomeri, hidrocarburi aromatice și alte substanțe chimice utile [10, 14], Eficacitatea recuperării acestora este dependentă de gradul de sortare a deșeului.

Avîndu-se în vedere cantitatea mare de materiale combustibile din deșeurile solide, conținutul lor energetic ridicat și posibilitatea de a alege între mai multe tehnici de recuperare a acestuia se poate aprecia că deșeurile solide vor putea acoperi, în viitor, 1—2% din consumul energetic total al omenirii.

În prezent, incinerarea și cocombustia au devenit procedee comerciale, deoarece eficacitatea lor din punct de vedere energetic se ridică la 66—67%; piroliza se află în fază semiindustrială sau pilot (eficacitatea energetică 40—45%). În cazul cînd căldura rezultată prin incinerare nu se poate utiliza în imediata vecinătate a instalației și concomitent cu arderea, eficiența energetică a incinerării scade, fiind preferată piroliza, întrucît produsele rezultate în urma acestui procedeu sînt stocabile și transportabile.

Fermentația anaerobă are o eficacitate energetică mică (25%); ea se dezvoltă însă mult din motive de igienă și estetică, aplicîndu-se mai ales deșeurilor cu conținut ridicat de umiditate.

În prezent, se poate spune că, din punct de vedere tehnic, energia poate fi recuperată din deșeuri, însă dezvoltarea tehnologiilor depinde de o serie de alți factori, ca: desfacerea pe piață a produselor, viabilitate economică, luarea diferitelor măsuri legislative, influențe demografice și politice. Mai ales, ultimii trei factori vor influența predominant selectarea în viitor a procedeelor de recuperare.

Deoarece îngroparea și depozitarea controlată, ca metode de îndepărtare a deșeurilor, se prezintă a fi atît economice, cît și posibile, tehnicile de valorificare sînt privite cu destule rezerve. Odată cu micșorarea spațiului destinat acestor operații și accentuarea crizelor de materii prime și de energie, valorificarea deșeurilor se va dezvolta atît din punct de vedere tehnic, cît și ca aplicabilitate.

Cele două direcții de valorificare a deșeurilor ca sursă de materii prime și de energie se întrepătrund atunci cînd obiectul valorificării îl constituie deșeurile mixte, așa cum rezultă din schema prezentată în figura 4 [12].

Gospodăria rațională a bunurilor, cale importantă de reducere a consumurilor de materii prime și energie

Tratarea judicioasă a problemelor legate de oprirea creșterii cantității de deșeuri solide poate contribui la reducerea consumurilor energetice și de materii prime.

Reducerea consumurilor energetice va rezulta din reducerea cantității de bunuri cu durată scurtă de folosire, prin reducerea cantității de material pe unitatea de produs, prin îmbunătățirea calității produselor, mărindu-se astfel timpul de utilizare, și prin reutilizarea unor obiecte. Toate acestea vor duce implicit la scăderea cantității de deșeuri, apreciindu-se că printr-o bună raționalizare a acestora reducerea cantității de deșeuri va fi de cel puțin 10%.

Tabelul 3

COMPARAȚIE ÎNTRE UTILIZAREA A 1000 t RECIPIENȚI O SINGURĂ DATĂ ȘI REUTILIZAREA DE 5 ORI ÎN ACELAȘI SCOP

Impactul asupra mediului înconjurător	Sistem cu o singură utilizare	Sistem cu cinci reutilizări	Diferență procentuală %
Consum de energie, 10^6 kJ	27 087,2	5 318,02	80,3
Poluarea aerului, kg	17 335,4	5 176,96	57,0
Poluarea apei, kg	385 889,1	8 625,09	97,8
Generare de deșeuri solide, t	1 000	231	76,9

Pentru a ilustra efectele produse asupra mediului înconjurător de o bună gospodărire a materiilor prime, în tabelul 3 sînt date cîteva valori semnificative privind efectele produse de utilizarea unor recipienți (ambalaje) de mai multe ori, față de utilizarea o singură dată [7].

Se remarcă faptul că în sistemul în care recipienții sînt refolosiți, se consumă cu 80% mai puțină energie decît în cazul cînd ei se folosesc o singură dată, poluarea aerului scade cu 57%, a apei cu 98%, iar generarea de deșeuri solide cu 77%.

Din cele prezentate rezultă că valorificarea deșeurilor solide este nu numai posibilă, ci și necesară. Prin aceasta se poate realiza atît evitarea poluării mediului înconjurător, cît și obținerea unor importante cantități de materii refolosibile și energie.

Bibilografie

1. FERGUSSON, W. C. Plastics and polymers **41**, nr. 55, 1976, p. 235
2. * * * Magazin, 20 mai 1978.
3. * * * Federal Register „Environmental prospection agency", Monday August, 28, 1978, part. IV, p. 38534.
4. BEVER, M. B. A systems Approach to materials recyling, lucrare prezentată la Simpozionul Internațional „RECYCLING 78". Bassel 7—11 martie, 1978.
5. CIOPLEA, L. I. și CIOPLEA, AL., „Poluarea mediului ambiant" Ed. tehnică, București, 1978.
6. * * * Fourth Report to Congress „Resource Recovery and Waste Reduction" U. S. Environmental Protection Agency, 1977.
7. * * * Second Report to Congress „Resource Recovery and Waste Reduction" U. S. Environmental Protection Agency" 1974.
8. * * * Battle — Columbus „Energy Use Patterns in Mettalurgical and Nonmetallic Mineral Processing" Interim. Report Open File Report U. S. Department of the Interior Library Washington.
9. VASILE C., CAȘCAVAL, C. N., CĂLUGĂRU, E. M. și SCHNEIDER, I. A., Mat. Plastice, **16**, nr. 3, 1979, p. 186.
10. BAUM, B. și PARKER, C. H., S.P.E. Journal **27**, nr. 11, 1971, p. 18
11. GRECO, J. R. „Fuels and energy from renewable resource" Ed. Academic Press, London 1977, p. 289.
12. SCHLESINGER, M. D., Fuels and Energy from renewable resource, Ed. Academic Press, London 1977, p. 313.
13. SINN, H., KAMINSKY, W. și JANNING, J., Angew. Chem., 88, 1976, p. 737.
14. CAȘCAVAL, C. N., VASILE, C., ODOCHIAN. L. și BELDIE C., Mat. plastice **13**, 1976, p. 118.

Intrat în redacție: 10. XII 1980

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Fluorine. Supplement Volume 2: The Element; Perfluorohalogenorgano Compounds of Main Group Elements. Part 7: Aliphatic and Aromatic Nitrogen Compounds. **Tratatul Gmelin de Chimie anorganică. Fluor. Volum suplimentar 2: Elementul; Compușii perfluorohalogenorganici ai elementelor din grupele principale. Fascicola 7: Compuși alifatici și aromatici cu azot.** Springer Verlag, Berlin 1980.

Două noi volume se adaugă la cele deja apărute în cadrul tratatului Gmelin cu referire la fluor. Volumul 2 este primul supliment care începe aducerea la zi a tratării halogenilor. Volume anterioare despre fluor au apărut în 1926 (volumul de bază) și 1959 (primul supliment) — ultimul acoperind literatura despre fluor publicată pînă în anul 1950. Era deci necesară completarea tratatului cu datele noi despre acest element, care devine din ce în ce mai important în numeroase sinteze chimice, dintre care unele cu aplicabilitate industrială. În suplimentul 2 se descrie prepararea, proprietățile și reacțiile fluorului elementar, precum și proprietățile fizice ale atomilor, ionilor și moleculelor de fluor. Deosebit de interesantă și utilă este descrierea detaliată a procedeelor de obținere și manipulare a fluorului elementar și a aparaturii folosite în această sinteză importantă, dar greu de realizat. Fluorul fiind cel mai puternic oxidant, poate fi preparat numai pe cale electrochimică. Puținele procedee chimice cunoscute necesită compuși care se prepară tot cu ajutorul fluorului elementar (aductul IF_2 AsF_5 și complexul K_2PtF_6). Singura excepție pare a fi cea descrisă în brevetu românesc. 57.785 (1974) citat în volum după care se poate obține fluor elementar încălzind NaF sau KF cu V_2O_5 în creuzet de platină la 550° (autori L. Stănescu și I. Ardelean).

Volumul despre compușii perfluorohalogenorganici este al 7-lea din această serie și descrie o serie de combinații cu compoziție și structură destul de exotică, printre care amine, amide, nitrozoderivați și alți compuși înrudiți, avînd gruparea organică fluorurată completă. În sinteza unor asemenea compuși se folosesc concepții structurale și mecanistice ale chimiei organice și procedee chimice anorganice, domeniul constituind una dintre punțile de legătură dintre cele două ramuri tradiționale ale chimiei.

I. HAIDUC

ANDRÁS VENCZEL
RADU VÎLCEANU

Săruri cuaternare de fosfoniu.
III. Egalizatori de vopsire

C.Z. 667.629

Se prezintă rezultatele testărilor acțiunii de egalizator de vopsire a unor noi săruri cuaternare de fosfoniu, cu lanț polietoxialchilic legat la atomul de fosfor. S-au făcut vopsiri și s-au trasat curbele de epuizare a flotei în vopsiri la echilibru. Produsele studiate manifestă bune proprietăți de egalizare la vopsirea fibrelor PAN cu coloranți cationici, la concentrații sensibil mai mici decît cele reclamate de produsele industriale actualmente utilizate în practica tinctorială.

Dyeing tests have been performed and exhaustion curves have been plotted for the vat at equilibrium dyeing in order to characterize the retarder qualities of the quaternary phosphonium salts having a polyethoxyalkylic chain bound to the phosphorus atom. The investigated compounds displayed good equalization qualities in dyeing polyacrylonitrile fibers with cationic dyes, at sensibly lower concentrations than the ones required by the industrial products currently used in the dyeing practice.

Представлены результаты проверки действия в качестве уравнителей крашения некоторых четвертичных солей фосфония, содержащих полиэтоксиалкильную цепь, связанную у атома фосфора. Построены кривые исчерпывания ванны при равновесном крашении. Изученные соединения обладают хорошими свойствами как уравнители при крашении ПАН-волокон катионными красителями. Они могут быть использованы при заметно меньших концентрациях по сравнению с продуктами, применяемыми в настоящее время в промышленности крашения.

Fibrele poliacrilonitrilice (PAN), ce cunosc o utilizare din ce în ce mai însemnată în industria ușoară, pun anumite probleme particulare de finisare. Vopsirea acestor fibre este în principal realizată cu coloranți bazici. Coloranții bazici au, însă, o afinitate foarte ridicată pentru fibrele PAN, din care cauză în practica vopsirii se efectuează, pe de o parte, un control riguros al temperaturii de vopsire, iar pe de altă parte un adaos în baia de vopsire care să determine încetinirea, (retardarea) extracției colorantului din baia de vopsire de către fibră [1, 2].

Retarderii utilizați în practică la aceste vopsiri sînt mai cu seamă compuși cationici, dintre care cei mai răspîndiți sînt săruri de sulfoniu sau săruri cuaternare de amoniu cu un lanț alchilic cu 12—20 atomi de carbon [3—11].

În această lucrare s-au efectuat vopsiri pe fibră PAN de fabricație românească (melană), folosind drept egalizatori sărurile cuaternare de fosfoniu sintetizate [12], avînd formula generală:

$$[(C_6H_5)_3P-(C_2H_4O)_n-R]^+X^- \qquad I$$

în care R reprezintă un rest alchilic cu 4—18 atomi de carbon sau un rest cu formula —C$_6$H$_4$—R', în care R' este un radical alchilic aciclic cu 8—12 atomi de carbon; X — un atom de clor sau brom, iar n este un număr întreg, cuprins între 3 și 15.

Probele de vopsire s-au efectuat cu coloranții Maxilonschwarz B și Maxilonblau GRL, în condițiile de vopsire recomandate de producător (Geigy) cu și fără adaos de sare cuaternară de fosfoniu, ca egalizator.

Probele de vopsire efectuate în prezență de sare cuaternară de fosfoniu au dat vopsiri uniforme, în timp ce probele de vopsire fără adaos au dat vopsiri cu neuniformități vizibile.

Halogenurile cuaternare de fosfoniu studiate prezintă proprietatea remarcabilă că în timpul vopsirii scade puterea lor de reținere. Prin această proprietate se realizează o epuizare mai bună a flotei de vopsire decît cu egalizatorii convenționali. Produsele studiate permit o epuizare a flotei de vopsire similară cu cea obținută în absența egalizatorilor, dar asigură, în același timp, și o vopsire uniformă.

Partea experimentală

1. *Probe de vopsire*

Exemplul 1:

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu

Nota a II-a a apărut în Rev. chim 32, nr. 4, 1981.

Dr. ing. ANDRÁS VENCZEL și dr. ing. RADU VÎLCEANU, Centrul de chimie — Timișoara.

anhidru, 0,15 g Maxilonschwarz B și 0,06 g F3LCl (I; $R = C_{12}H_{25}$; $n = 3$; $X = Cl$) [13]. Se încălzește flota la 40°C și se introduc 30 g fire PAN tip melana. În decurs de 30 min se ridică temperatura la 95—100°C și se menține această temperatură timp de 90 min. Se întrerupe procesul de vopsire, se clătește materialul vopsit și se usucă. Proba este vopsită uniform, spre deosebire de o altă probă vopsită în aceleași condiții, dar în absența egalizatorului, care prezintă inegalități evidente de vopsire.

Exemplul 2

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu anhidru, 1 g agent neionic (Romopal O), 0,15 g Maxilonblau GRL și 0,06 g F3LCl și se vopsesc 30 g fire PAN tip melana, conform exemplului 1. Proba este vopsită uniform conform exemplului 1.

Exemplul 3

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu anhidru, 0,15 g Maxilonblau GRL și 0,03 g F3LCl sub formă de soluție 40% în alcool lauric etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă și se vopsesc 30 g fire PAN tip melana conform exemplului 1. Proba este vopsită uniform conform exemplului 1.

Exemplul 4

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu anhidru, 0,15 g Maxilonschwarz B și 0,6 g F3LCl sub formă de soluție 40% în alcool lauric etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă și se vopsesc 30 g fire PAN tip melana conform exemplului 1. Proba este vopsită uniform conform exemplului 1.

Exemplul 5

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu anhidru, 0,15 g Maxilonblau GRL și 0,06 g F3BCl (I; $R = C_4H_9$, $n = 3$, $X = Cl$) sub formă de soluție 40% în alcool butilic etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă și se vopsesc 30 g fire PAN tip melana conform exemplului 1. Proba este vopsită uniform conform exemplului 1.

În locul adaosului de 0,06 g F3BCl se poate adăuga 0,06 g F3ACl (I; $R = C_{16}H_{33}$. $n = 3$, $X = Cl$) sub formă de soluție 40% în alcool cetilic etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă sau 0,06 g F3ICl (I; $R = C_6H_4-C_8H_{17}$, $n = 3$, $X = Cl$) sub formă de soluție 40% în izooctilfenol etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă.

Exemplul 6

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu anhidru, 0,15 g Maxilonblau GRL și 0,15 g F6ACl (I; $R = C_{16}H_{33}$, $n = 6$, $X = Cl$) sub formă de soluție 40% în alcool cetilic etoxilat cu 6 moli oxid de etilenă și se vopsesc 30 g fire PAN tip melana conform exemplului 1. Proba este vopsită uniform conform exemplului 1.

În locul adaosului de 0,15 g F6ACl se poate adăuga 0,15 g F9ACl (I; $R = C_{16}H_{33}$, $n = 9$, $X = Cl$), sub formă de soluție 40% în alcool cetilic etoxilat cu 9 moli oxid de etilenă sau 0,15 g F12ACl (I; $R = C_{16}H_{33}$, $n = 12$, $X = Cl$) sub formă de soluție 40% în alcool cetilic etoxilat cu 12 moli oxid de etilenă sau 0,15 g F15ACl (I; $R = C_{16}H_{33}$, $n = 15$, $X = Cl$) sub formă de soluție 40% în alcool cetilic etoxilat cu 15 moli oxid de etilenă.

Exemplul 7

Se prepară o flotă de vopsire adăugînd la un litru de apă 0,6 g acid acetic de 40%, 3 g sulfat de sodiu anhidru, 0,15 g Maxilonschwarz B și 0,06 g F3BBr (I; $R = C_4H_9$, $n = 3$, $X = Br$) sub formă de soluție 40% în alcool butilic etoxilat cu 3 moli de etilenă și se vopsesc 30 g fire PAN tip melana conform exemplului 1. Proba este vopsită uniform conform exemplului 1.

În locul adaosului de 0,06 g F3BBr se poate adăuga 0,06 g F3LBr (I; $R = C_{12}H_{25}$. $n = 3$, $X = Br$) sub formă de soluție 40% în alcool lauric etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă.

În aceste vopsiri s-au folosit ca egalizatori compuși purificați și nepurificați. Comparînd acțiunea lor, se observă că utilizarea directă a produselor, așa cum rezultă ele din sinteză (conținînd excesul de alcool etoxilat), este posibilă și chiar pe deplin justificată, proprietățile de egalizator nefiind practic influențate de prezența alcoolului etoxilat în exces.

2. *Curbe de epuizare a flotei în vopsiri la echilibru.*

Pentru a caracteriza mai exact proprietățile de retarder al produselor sintetizate, s-au efectuat o serie de vopsiri la echilibru, la temperatura de 95°C, cu și fără adaos de sare cuaternară de fosfoniu ca egalizator, ridicîndu-se curbele de epuizare a flotei, determinate spectrofotometric (spectrele s-au înregistrat la un spectrofotometru UV-vis cu înregistrare automată Unicam SP 800).

Condițiile de lucru au fost următoarele: 3 g fibră melană; raport de flotă 1 : 40 (120 ml flotă); adaosuri în flotă: 2% acid acetic 40%, 0,5—3% colorant (Maxilonschwarz B sau Maxilonblau GRL), 1 g/l Romopal 0,0—2% retarder (procentele față de fibră).

Soluția apoasă a colorantului s-a pipetat în baia de vopsire, care conținea toți ceilalți componenți, aflată la 95°C. Probe de 1—5 ml, extrase din baia de vopsire la intervale de timp măsurate, s-au adus la balon cotat de volum corespunzător și s-au fotometrat la λ_{max} al colorantului utilizat, calculîndu-se procentul de epuizare a flotei cu formula:

$$\% \text{ epuizare} = \frac{E_0 - E_t}{E_0 - E} \cdot 100$$

în care:

E_t este extincția probei la timpul t;

E_0 — extincția flotei de vopsire la $t = 0$ (extrapolată);

E — extincția finală a flotei de vopsire.

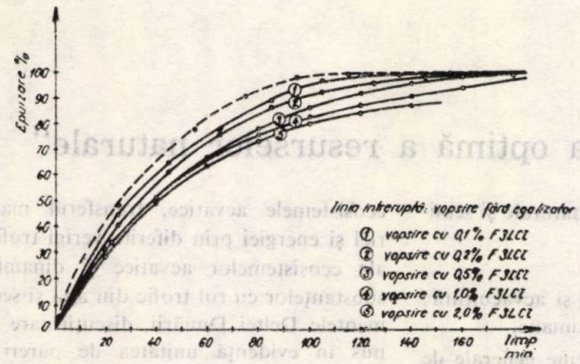


Fig. 1. Curbe de epuizare a flotei de vopsire. Colorant: Maxilonschwarz B, 0,5%. Retarder: F3LCl

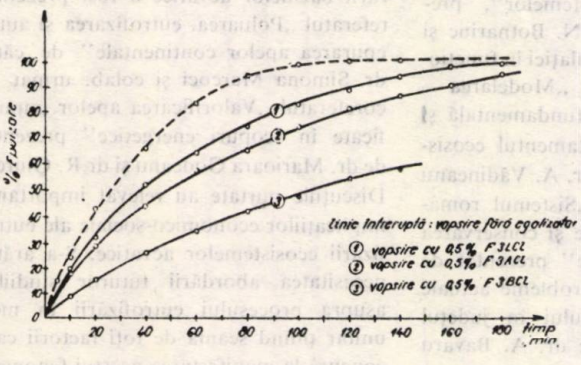


Fig. 2. Curbe de epuizare a flotei de vopsire. Colorant: Maxilonblau GRL, 3%. Retarder: F3LCl, F3BCl, F3ACl

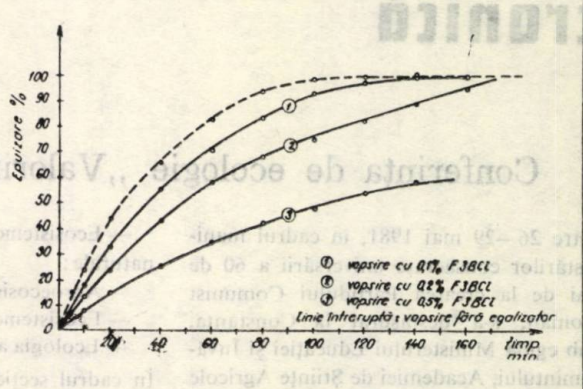


Fig. 3. Curbe de epuizare a flotei de vopsire. Colorant: Maxilonblau GRL, 3%. Retarder: F3BCl

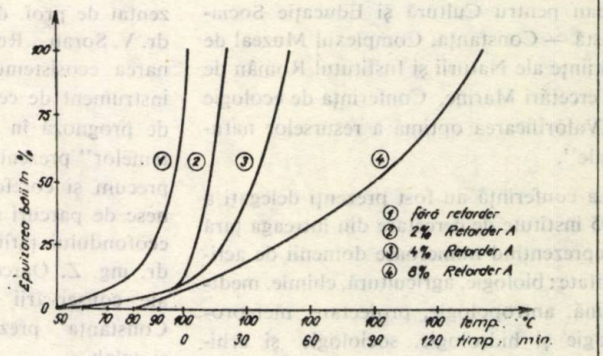


Fig. 4. Curbe de epuizare a flotei la vopsirea fibrelor de ORLON 42 cu 0,5% Deorlinblau 5G (CIBA)

Rezultatele testărilor sînt prezentate în figurile 1, 2 şi 3.

Din examinarea curbelor de epuizare rezultă faptul că produsele studiate manifestă bune proprietăţi de egalizare la vopsirea fibrelor PAN cu coloranţi cationici, la concentraţii sensibil mai mici decît cele reclamate de produsele industriale actualmente utilizate în practica tinctorială.

De exemplu, în timp ce optimul de concentraţie în baia de vopsire pentru produsul F3BCl este de 0,2%, la vopsirea fibrelor de Orlon se utilizează [14], concentraţii de peste 2% Retarder A (CIBA) (fig. 4).

Concluzii

1. S-au efectuat probe de vopsire şi s-au ridicat curbe de epuizare a flotei în vopsiri la echilibru pentru caracterizarea proprietăţilor de retarder ale sărurilor cuaternare de fosfoniu cu lanţ polietoxialchilic legat la atomul de fosfor.

2. Compuşii studiaţi manifestă bune proprietăţi de egalizare la vopsirea fibrelor PAN cu coloranţi cationici, la concentraţii sensibil mai mici decît cele reclamate de produsele industriale actualmente utilizate în practica tinctorială.

3. Cea mai puternică acţiune de retardare o are compusul cu lanţul alchilic cel mai scurt, respectiv F3BCl.

4. Produsele obţinute de autori, în special F3BCl, chiar în forma ce rezultă direct din sinteză, se recomandă pentru folosire ca egalizatori în vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice.

Bibliografie

1. GLENZ, O. şi BEKMANN, S., Melliand, **38**, 1957, p. 296, 783 şi 1 152.
2. WEGMANN, J., Melliand, 39, 1958, p. 408.
3. LINDNER, K., „Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe", 2. Auflage, Band II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart, 1964, p. 1 584.
4. HEES, W., WIEGAND, C şi SCHEGK, E., (Farbenfabriken Bayer AG), Brevet R. F. G. 1146031, 9.XII. 1960; Chem. Zentr., **1964**, p. 2 349.
5. ROKOHL, R., HARTMARK, B., PLOETZ, E. şi WEGERLE, D. (Badische Anilin- und Soda Fabrik, AG), Brevet S. U. A., 2986444, 30.V.1961, C. A., 55, 1961, p. 24 041.
6. MATTER, E., ALBRECHT, O. şi HIESTAND, A. (Ciba AG), Brevet R. F. G., 1160818, 7.I.1958; Chem. Zentr., **1964**, p. 2 297.
7. GEIGY, J. A. AG. Brevet Franţa 139871, 7.V.1965; C. A., 63, 1965, p. 16 525.
8. BRACHEL, H. V, NUESSLER, L. şi DEGENER, E. (Farbenfabriken Bayer AG), Brevet R. F. G., 1154788, 26.IX. 1963; C. A., **60**, 1964, p. 717.
9. MATTER, E. şi ALBRECHT, O. (Ciba Ltd.), Brevet S. U. A., 2891835, 26. VII. 1957; Chem. Zentr., **1960**, p. 11 826.
10. HEES, W. (Farbenfabriken Bayer AG), Brevet R. F. G., 1101351, 18. X. 1958; Chem. Zentr., **1963**, p. 5 252.
11. SUREAU, R., DUPRE, V. (Etablissements Kuhlmann), Brevet Franţa 1364647, 26. I. 1964; C. A., **61**, 1964, p. 13 456.
12. VÎLCEANU, R. şi VENCZEL, A., Brevet R. S. R., 57360, 13. I. 1973.
13. VILCEANU, R. şi VENCZEL, A., Brevet R. S. R., 57361, 13. I. 1973.
14. SCHMIDLIN, H. U., „Vorbehandlung und Färben von synthetischen Faserstoffen", W. Schlaepfer und Söhne, Weinfelden, 1958, p. 201.

Intrat în redacţie: 23. V. 1980

* * *

cronică

Conferința de ecologie „Valorificarea optimă a resurselor naturale"

Între 26—29 mai 1981, în cadrul manifestărilor consacrate aniversării a 60 de ani de la crearea Partidului Comunist Român, s-a desfășurat la Constanța, sub egida Ministerului Educației și Învățămîntului, Academiei de Științe Agricole și Silvice, Consiliului Național al Apelor, Consiliului Național pentru Protecția Mediului Înconjurător, Consiliului Popular al județului Constanța, Comitetului Județean pentru Cultură și Educație Socialistă — Constanța, Complexul Muzeal de Științe ale Naturii și Institutul Român de Cercetări Marine, Conferința de ecologie „Valorificarea optimă a resurselor naturale".

La conferință au fost prezenți delegați a 95 institute de cercetare din întreaga țară reprezentînd numeroase domenii de activitate: biologie, agricultură, chimie, medicină, antropologie, proiectare, meteorologie și hidrologie, sociologie și arhitectură.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de prof. dr. doc. G. Zarnea, director general al Institutului Central de Biologie care a apreciat importanța organizării acestei manifestări în contextul dezvoltării actuale a societății noastre.

Din partea organizatorilor locali a fost adresat un cuvînt de salut de către secretarul Comitetului Județean Constanța, al P.C.R., după care a urmat cuvîntul de salut al tovarășului Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

În continuarea ședinței de deschidere au fost prezentate o serie de referate generale de către: Ion Iliescu — președintele Consiliului Național al Apelor, prof. dr. doc. Virgil Ianovici — președintele Consiliului Național pentru Protecția Mediului Înconjurător, dr. doc. Dumitru Teaci — secretar general al Academiei de Științe Agricole și Silvice, prof. dr. doc. Nicolae Botnariuc — membru corespondent al Academiei R.S.R., președintele secției române a organizației „Om — biosferă" (UNESCO) și dr. doc. Mihai Băcescu — membru corespondent al Academiei R.S.R., directorului Muzeului de istorie naturală „Grigore Antipa".

Lucrările conferinței s-au desfășurat pe cinci secțiuni și anume:

— Probleme generale de ecologie;
— Ecosisteme terestre naturale și seminaturale;
— Agroecosisteme;
— Ecosisteme acvatice și acvacultură;
— Ecologia așezărilor umane.

În cadrul secției „Probleme generale de ecologie" s-au prezentat un număr de patru referate și două coreferate din care s-au evidențiat: „Strategia generală în evoluția ecosistemelor", prezentat de prof. dr. doc. N. Botnariuc și dr. V. Soran, „Rolul populației în funcționarea ecosistemului" și „Modelarea — instrument de cercetare fundamentală și de prognoză în comportamentul ecosistemelor" prezentate de dr. A. Vădineanu precum și coreferatele „Sistemul românesc de parcuri naționale și conservarea ecofondului țării noastre" prezentat de dr. ing. Z. Oarcea și „Probleme actuale ale conservării ecofondului în județul Constanța" prezentat de dr. A. Bavaru și colab.

Din referatele prezentate la secția „Ecosisteme terestre naturale și seminaturale" s-a remarcat: „Funcțiile de producție și de protecție ale ecosistemelor terestre naturale din R.S.R. Valorificarea cu continuitate a acestor funcții în condițiile accentuării impactului uman", prezentat de dr. doc. V. Giurgiu și colab. În cadrul discuțiilor generate de acest referat s-a evidențiat intervenția tovarășului A. Antohi privind producția primară a ecosistemelor terestre și cea a tovarășului I. Andriescu, referitoare la echilibrul natural între consumatorii primari și secundari.

În lucrările secției a III-a coordonate de prof. dr. doc. I. Puia s-au prezentat patru referate și 12 coreferate. Una din problemele care au suscitat interes în rîndul participanților a fost „Reciclarea deșeurilor, produselor auxiliare și reziduurilor", rezultînd necesitatea folosirii dejecțiilor semilichide și a apelor uzate din zootehnie, precum și a posibilității de utilizare a acestora sub formă de nutreturi.

În cadrul conferinței, secția „Ecosisteme acvatice și acvacultură" coordonată de dr. doc. M. Băcescu, a beneficiat de interesul unui număr foarte mare de specialiști participanți prin referate și discuții. Problema transferului de materie și energie în ecosistemele acvatice a dus la discuții privind circuitul materiei în ecosistemele acvatice, transferul materiei și energiei prin diferite verigi trofice ale ecosistemelor acvatice și dinamica substanțelor cu rol trofic din apa și sedimentele Deltei Dunării, discuții care au pus în evidență unitatea de păreri a cercetătorilor din România cu vederile unor specialiști străini de notorietate.

În cadrul problemei poluării și eutrofizării bazinelor acvatice a fost prezentat referatul „Poluarea, eutrofizarea și autoepurarea apelor continentale" de către dr. Simona Marcoci și colab. urmat de coreferatul „Valorificarea apelor impurificate în scopuri energetice" prezentat de dr. Marioara Godeanu și dr.R. Giurcă. Discuțiile purtate au relevat importanța implicațiilor economico-sociale ale eutrofizării ecosistemelor acvatice. S-a arătat necesitatea abordării tuturor studiilor asupra procesului eutrofizării în mod unitar ținînd seama de toți factorii care concură la manifestarea acestui fenomen.

Lucrările secției „Ecologia așezărilor umane" coordonate de dr. doc. V. Săhleanu au abordat: problemele așezărilor umane ca ecosistem, implicațiile și aplicațiile ecologiei așezărilor umane, implicațiile antropobiologice și proiectarea, protecția și perspectiva.

Lucrările conferinței au fost fericit completate de aplicațiile pe teren desfășurate în rezervația naturală Agigea, lacul Techirghiol, precum și stațiunile de cercetări Palas și Valu lui Traian. Vizitarea rezervației de dune de la Agigea a marcat aspectul practic al problemelor discutate în cadrul conferinței privind impactul om — natură, în defavoarea echilibrului natural, iar vizitele la stațiunile Palas și Valu lui Traian au marcat rolul activității umane în ameliorarea raselor de animale.

Conferința a constituit o bună ocazie pentru specialiștii în domeniul ecologiei din întreaga țară de a-și cunoaște reciproc părerile și realizările în vederea stabilirii unei linii comune de abordare a cercetărilor și a activităților practice. Desfășurarea lucrărilor, prezentarea unor referate de certă valoare științifică, precum și discuțiile generate de acestea au scos în evidență calitățile de bun organizator al Institutului Central de Biologie reprezentat de secretarul științific dr. Stoica Godeanu.

A. POPA și EUGENIA STANCU

HORST W. LANGFELD
EUGENIA BARBACARU

Comportarea unor coloranți cationici în procesul de vopsire a fibrelor poliacrilonitrilice

C.Z. 677.494.745.32:677.84

În lucrare se investighează comportamentul tinctorial al unor coloranți cationici care prezintă modificări de nuanță în funcție de condițiile de vopsire (concentrație de vopsire, durată, natura fibrei, etc.). Datele obținute au permis emiterea ipotezei protonării moleculelor de colorant în procesul de vopsire, pe seama interacțiunii cu grupele acide tari neocupate ale fibrei poliacrilonitrilice, și fixării colorantului și în această formă, în măsură variabilă, în funcție de condițiile de lucru aplicate.

It is investigated the tinctorial behaviour of some cationic dyestuffs which modify the hue depending on the dyeing conditions (dyeing concentration, time, nature of fiber, etc.). The obtained data enabled to put forward the hypothesis of dyestuff molecule protonation in the dyeing process based on the interaction with the vacant strong acid groups of the polyacrylonitrile fiber and the fixation of the dye under this form too, to a variable extent, depending on the applied conditions.

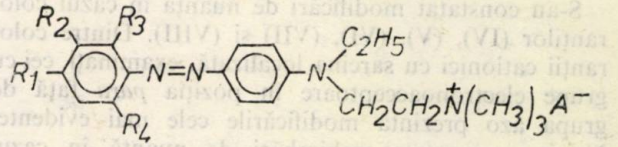
В работе описывается поведение при крашении некоторых катионных красителей, представляющих изменение оттенка в зависимости от условий крашения (модуль ванны, продолжительность, природа волокна и т.п.). Полученные данные объясняются гипотезой о протонизации молекул красителя в процессе крашения благодаря взаимодействию со свободными сильными кислотными группировками полиакрилонитрильного волокна и связыванию красителя в таком виде, в различной степени, в зависимости от рабочих условий.

Cu prilejul unui studiu efectuat asupra unor coloranți cationici azoici, autorii au constatat o comportare tinctorială inconstantă în cazul anumitor structuri colorante, exteriorizată în obținerea de nuanțe variabile în funcție de condițiile de lucru (concentrația de vopsire, durată, natura fibrei etc.). Întrucît, pe de o parte, asupra fenomenului constatat nu există referințe în literatura de specialitate [1—6], iar pe de altă parte, elucidarea cauzelor lui, ar putea aduce o contribuție nemijlocită la lămurirea unor aspecte intime ale procesului de fixare a coloranților cationici pe fibra poliacrilonitrilică, s-a considerat util să se abordeze mai sistematic acest domeniu.

Această observație a fost făcută inițial asupra unor coloranți azoici cu sarcina pozitivă localizată, dar, ulterior, a putut fi pusă în evidență și în cazul unor coloranți cu sarcina delocalizată.

1. Structura și comportarea coloranților examinați

Au fost examinați șapte coloranți cationici azoici cu sarcina pozitivă localizată în catena laterală, de tipul:



în care:

A este un anion;

R_1—R_4 — substituenți caracteristici, așa cum rezultă din tabelul 1.

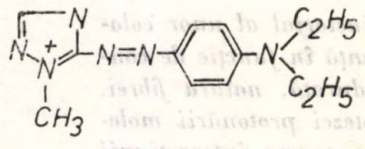
Tabelul 1

Colorantul	Substituentul			
	R_1	R_2	R_3	R_4
I	NO_2	H	Cl	H
II	NO_2	H	Cl	Cl
III	NO_2	H	CH_5	H
IV	$COOC_2H_3$	H	H	H
V	H	NO_2	H	H
VI	H	Cl	H	Cl
VII	NO_2	H	H	H

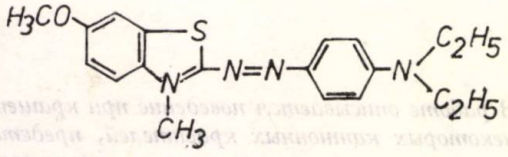
Dr. ing. HORST W. LANGFELD, Întreprinderea „Colorom" — Codlea. Ing. EUGENIA BARBACARU, ICECHIM — București. Centrul de cercetări coloranți.

Prepararea s-a făcut prin diazotarea unor aniline purtînd substituenții menționați și cuplarea diazoderivaților obținuți cu N-etil-N-(β-trimetilamoniu-etil)-anilină. S-au folosit procedee cunoscute [7]. Produsele de cuplare s-au precipitat sub formă de clorzincați. Pentru purificare, turta de la precipitare s-a spălat pe filtru cu saramură de clorură de sodiu 10%. Apoi s-a uscat la 60°C în etuvă.

În scopul verificării constatărilor făcute în cazul celor șapte coloranți, cu sarcina pozitivă localizată, au fost examinați, în condiții similare, următorii doi coloranți cationici cu sarcina delocalizată [16].



VIII



IX

S-au ales acești doi coloranți, întrucît se aseamănă cel mai mult cu primii șapte în ceea ce privește structura componentei de cuplare.

Comportarea în procesul de vopsire a celor nouă coloranți a fost studiată prin variația următorilor parametri:

— natura fibrei;
— concentrația de colorant;
— durata procesului;
— *p*H-ul de vopsire.

S-au constatat modificări de nuanță în cazul coloranților (IV), (V), (VI), (VII) și (VIII). Dintre coloranții cationici cu sarcina localizată, examinați, cei cu grupe electronoacceptoare în poziția *para* față de grupa azo prezintă modificările cele mai evidente. Nu s-au constatat schimbări de nuanță în cazul coloranților (I), (II), (III) și (IX). Rezultatele sînt sintetizate în tabelul 2.

Dintre cei nouă coloranți, s-au supus unui studiu mai amănunțit cîte unul din fiecare categorie, și anume: colorantul (VII), cu modificările de nuanță cele mai evidente din grupa coloranților cu sarcina localizată, și colorantul (VIII), din grupa celor cu sarcină delocalizată.

2. Studiul comportării colorantului (VII)

Au fost executate vopsiri pe următoarele tipuri de fibre poliacrilonitrilice:

a) fibre cu grupe acide tari (SO_3H, OSO_3H): Melana; Leacryl; Dralon; Acrilan.

b) fibre cu grupe acide slabe (COOH): Courtelle.

Vopsirile s-au făcut variindu-se următorii parametri:

Tabelul 2

COMPORTAREA COLORANȚILOR EXAMINAȚI ÎN PROCESUL DE VOPSIRE

Colorantul	Dacă se modifică nuanța cu condițiile de vopsire	Nuanța de bază la vopsire	Nuanța deviată
	a. Coloranți cu sarcina localizată		
I	nu	roșu cărămiziu	—
II	nu	brun-gălbui	—
III	nu	rubiniu	—
IV	da	galben-auriu	portocaliu
V	da	galben	galben-portocaliu
VI	da	galben	galben-portocaliu
VII	da	roșu	roșu-albăstrui
	b. Coloranți cu sarcina delocalizată		
VIII	da	roșu	roșu-albăstrui
IX	nu	albastru	—

a. Concentrația de colorant:
   — inferioară echivalentului acid al fibrei;
   — superioară echivalentului acid al fibrei.

b. Durata procesului de vopsire la 100°C:
   — 1 min (difuzie incompletă);
   — 5 min;
   — 60 min (durata normală a unui proces de vopsire).

c. *p*H-ul băii de vopsire:
   — pH = 5 (acid acetic, *p*H-normal de vopsire);
   — pH = 2 (acid sulfuric, *p*H neobișnuit de vopsire).

Modificarea nuanței cu condițiile de vopsire s-a constatat pe toate fibrele poliacrilonitrilice cu grupe acide tari și este oarecum proporțională cu echivalentul acid al acestor fibre. Pe fibra Courtelle nu s-au evidențiat variații de nuanță (tabelul 3).

Tabelul 3

MODIFICAREA NUANȚEI COLORANTULUI (VII) CU CONDIȚIILE DE VOPSIRE PE DIFERITE FIBRE POLIACRILONITRILICE

Denumirea comercială a fibrei	Valoarea de saturație a fibrei	Dacă se modifică nuanța
Melana	1,8	da, intens
Leacryl	1,5	da
Dralon	2,1	da, foarte intens
Acrilan	1,5	da
Courtelle	2,8	nu

Pentru aprecierea schimbărilor de nuanță cu condițiile de vopsire, s-au efectuat opt probe de vopsire pe melana, în condițiile de lucru prezentate în tabelul 4.

Drept nuanță de referință s-a considerat cea obținută prin vopsirea la pH = 5, la o concentrație corespunzătoare valorii de saturație a fibrei și la durata de 60 min. În comparație cu aceasta:

— vopsirile efectuate la timp scurt ($\leqslant$ 5 min), indiferent de concentrație, prezintă o nuanță comparabilă cu a probei de referință;

Tabelul 4

Proba	Concentrația de vopsire, %	Timp de vopsire la 100°C, min	pH
1	5	60	5
2	0,5	5	5
3	0,5	5	2
4	5	5	5
5	0,5	60	5
6	0,5	60	2
7	5	240	5
8	0,5	240	5

— vopsirile efectuate la concentrații de colorant sub valoarea de saturație, dar timp mai lung (peste 10 min), prezintă deviații spre roșu-albăstrui;

— vopsirile efectuate la concentrații de colorant peste valoarea de saturație, indiferent de timp, nu arată nici o deviație de ton;

— vopsirile obținute la $pH = 2$ prezintă o deviație mare spre roșu-albăstrui.

O reprezentare sugestivă a rezultatelor obținute, bazată pe măsurători obiective de culoare, o oferă poziția nuanțelor într-o diagramă Hunter. În acest scop au fost efectuate măsurători de culoare asupra unor vopsiri pe țesătură de melana cu ajutorul unui spectrofotometru RF C-3 cuplat cu un calculator programat să calculeze direct valorile *A* și *B* din formulele CIE LAB 1976 [8—11]. Valorile obținute au permis construirea diagramei din figura 1.

În vederea interpretării rezultatelor studiului tinctorial, s-a examinat și comportarea colorantului (VII) în soluție apoasă de acid sulfuric. S-au determinat spectrele colorantului la diferite valori ale *p*H-ului. Curbele de absorbție obținute sînt reprezentate în figura 2. Se observă că deja la valori $pH \leqslant 3$ spectrul se modifică esențial: alături de maximul de la 480 nm apare un nou maxim la 562 nm; în mediu mai puternic acid banda de la 480 nm dispare complet. Aceste mutații sînt semnul unor modificări protolitice profunde.

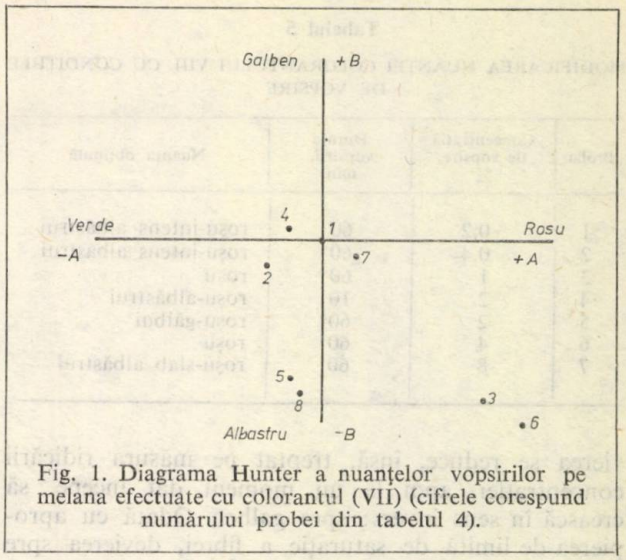


Fig. 1. Diagrama Hunter a nuanțelor vopsirilor pe melana efectuate cu colorantul (VII) (cifrele corespund numărului probei din tabelul 4).

3. Studiul comportării colorantului (VIII)

Cu colorantul (VIII) au fost efectuate șapte probe de vopsire pe melana, la șase concentrații, cuprinse între 0,2 și 8%, acoperind un interval larg de intensități, cuprins între valori mult sub limita de saturație a fibrei, pînă la valori ce depășesc această limită. Durata de vopsire a fost la cele șase concentrații de 60 min., iar *p*H-ul băii de vopsire a fost egal cu 5. La una dintre concentrații (2%) a fost efectuată o probă suplimentară, corespunzătoare unei durate de vopsire de numai 10 min.

Nuanțele obținute sînt redate în tabelul 5. Rezultatele măsurătorilor de culoare sînt evidențiate prin diagrama Hunter din figura 3. Drept referință s-a luat nuanța obținută prin vopsire la o concentrație corespunzătoare valorii de saturație a fibrei ($pH = 5$, durata de vopsire 60 min).

Modificările de nuanță constatate sînt deosebit de interesante. Se remarcă faptul că la concentrații reduse nuanța apare deviată mult spre albastru. De-

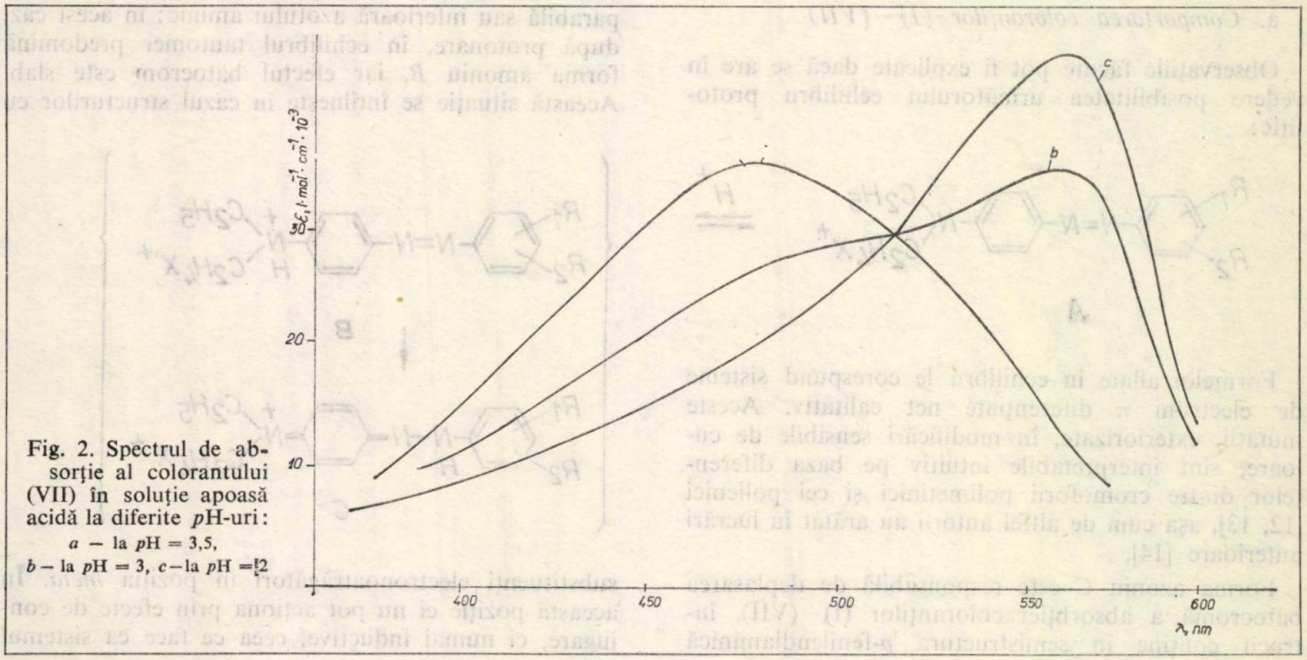


Fig. 2. Spectrul de absorție al colorantului (VII) în soluție apoasă acidă la diferite *p*H-uri: *a* — la $pH = 3{,}5$, *b* — la $pH = 3$, *c* — la $pH = 2$

Tabelul 5

MODIFICAREA NUANȚEI COLORANTULUI VIII CU CONDIȚIILE DE VOPSIRE

Proba	Concentrația de vopsire, %	Durata vopsirii, min	Nuanța obținută
1	0,2	60	roșu-intens albăstrui
2	0,4	60	roșu-intens albastrui
3	1	60	roșu
4	2	10	roșu-albăstrui
5	2	60	roșu-gălbui
6	4	60	roșu
7	8	60	roșu-slab albăstrui

vierea se reduce, însă, treptat pe măsura ridicării concentrației, apoi la un moment dat începe să crească în sens invers: spre galben. Odată cu apropierea de limită de saturație a fibrei, devierea spre galben scade la rîndul ei treptat. În sfîrșit, la concentrații de vopsire mai mari se constată o nouă tendință de modificare a nuanței spre albastru.

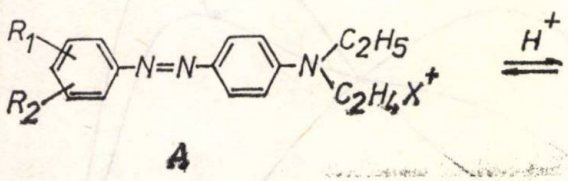
Este semnificativ faptul că în cursul vopsirii efectuate la o concentrație la care în final se obține nuanța cea mai gălbuie, inițial vopsirea este deviată sensibil spre albastru (după 10 min) și numai ulterior se modifică în roșu-gălbui.

În scopul obținerii unor date necesare interpretării modificărilor de nuanță observate, s-au determinat și spectrele de absorbție ale colorantului (VIII) în soluții apoase de acid sulfuric de diferite concentrații (fig. 4). Colorantul propriu-zis prezintă un maxim bine conturat la 543 nm. Culoarea soluției sale este roșie. Cu creșterea concentrației acidului sulfuric se observă apariția unei noi benzi de absorbție, la 410 nm, deci deplasată hipsocrom. În soluție 25% H_2SO_4 noua bandă devine unică, iar culoarea soluției galbenă.

4. Interpretarea rezultatelor

a. *Comportarea coloranților (I)—(VII)*

Observațiile făcute pot fi explicate dacă se are în vedere posibilitatea următorului echilibru protolitic:



A

Formelor aflate în echilibru le corespund sisteme de electroni π diferențiate net calitativ. Aceste mutații, exteriorizate, în modificări sensibile de culoare, sînt interpretabile intuitiv pe baza diferențelor dintre cromoforii polimetinici și cei polienici [12, 13], așa cum de altfel autorii au arătat în lucrări anterioare [14].

Forma azoniu *C* este responsabilă de deplasarea batocromă a absorbției coloranților (I)—(VII), întrucît conține în semistructura *p*-fenilendiaminică

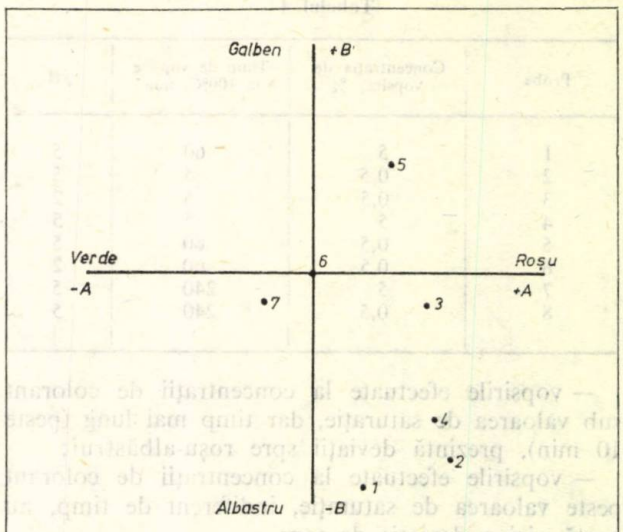
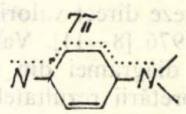


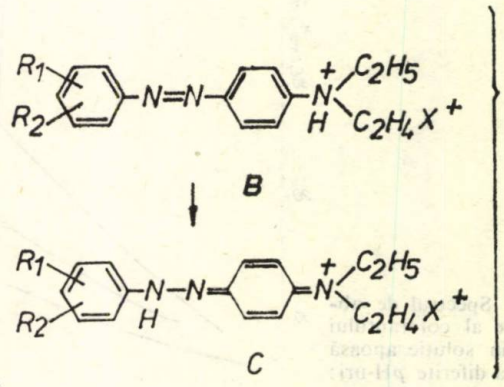
Fig. 3. Diagrama Hunter a nuanțelor vopsirilor pe melana efectuate cu colorantul (VIII) (cifrele corespund numărului probei din tabelul 5).

un sistem de electroni π de tip polimetinic, asemănător celui din radicalii Wurster; în catena principală, la 6 atomi ai lanțului revin 7 electroni π [12, 13]:



Ușurința cu care se produce protonarea atomului de azot din poziția β a grupei azo (în raport cu restul dialchilanilinic), depinde de bazicitatea acestuia, respectiv de gradul în care electronii săi neparticipanți sînt implicați în conjugare cu nucleul benzenic substituit cu grupe electronoacceptoare. Din acest punct de vedere, în cazul structurilor corespunzînd coloranților (I)—(VII), pot interveni trei situații diferite:

a. Bazicitatea azotului β din grupa azo este comparabilă sau inferioară azotului aminic: în acest caz, după protonare, în echilibrul tautomer predomină forma amoniu *B*, iar efectul batocrom este slab. Această situație se întîlnește în cazul structurilor cu



B

C

substituenți electronoatrăgători în poziția *meta*. În această poziție ei nu pot acționa prin efecte de conjugare, ci numai inductive, ceea ce face ca sistemul

de conjugare să fie mai puțin extins decît cel din cazul substituenților grefați în *para*, iar culoarea substanțelor mai deschisă. Pe de altă parte, conjugarea mai redusă determină, la rîndul ei, un efect electronoatrăgător de ansamblu mai redus, exercitat de restul moleculei asupra electronilor neparticipanți ai azotului aminic. Aceasta explică bazicitatea mărită a acestuia în raport cu azotul β al grupei azo și favorizarea formei *B*. Este cazul colorantului (V).

b. Bazicitatea azotului β din grupa azo este superioară azotului aminic. În acest caz, starea reală a moleculei este mai apropiată de forma azoniu *C*. Situația se întîlnește în cazul structurilor cu substituenți electronoatrăgători în poziția *para*, care prezintă un sistem de conjugare extins la nivelul întregii molecule. Ca urmare a acestei conjugări, electronii neparticipanți ai azotului aminic nu mai sînt disponibili decît în mică măsură pentru fixarea unui proton. Totodată, crește densitatea de electroni la azotul β al grupei azo, ceea ce face posibilă protonarea în acea poziție, cu favorizarea formei *C*. Este cazul coloranților (IV) și (VII).

c. Bazicitatea atomului de azot β din grupa azo și a celui aminic este insuficientă pentru protonare. Situația se întîlnește în cazul structurilor cu mai mulți substituenți electronoatrăgători în pozițiile *orto* și *para*. Datorită efectului acestora, electronii atomilor de azot sînt blocați prin conjugare în asemenea măsură, încît protonarea practic nu se produce. Aceste substanțe, chiar în condiții de aciditate mărită există practic numai în forma *A*. Este cazul coloranților (I), (II) și (III).

Existența echilibrului protolitic este dovedită de modificarea spectrului colorantului (VII) odată cu creșterea acidității soluției apoase. De altfel, în cazul structurii fără grupă cuaternară laterală acesta este de mult cunoscut [15]. Derivații cu grupă cuaternară laterală nu au fost însă pînă în prezent studiați din acest punct de vedere.

Pentru explicarea comportării specifice a colorantului (VII), trebuie avută în vedere posibilitatea implicării cationului colorantului în procese protolitice pe seama acidității fibrei. În condițiile cînd fibra prezintă un excedent de grupe acide tari (SO_3H), este posibilă legarea colorantului sub formă protonată (structura chinoniminică *C*), care este mai închisă la culoare. Pe măsura înaintării procesului de vopsire, grupele SO_3^- se neutralizează treptat cu cationi de colorant și, ca urmare a scăderii acidității fibrei, colorantul se deprotonează, fixîndu-se în forma obișnuită. Această ipoteză explică satisfăcător constatările făcute în cadrul studiului de față. Astfel:

— la vopsirile efectuate la concentrații de colorant sub valoarea de saturație a fibrei, aciditatea grupelor sulfonice încă libere în fibră favorizează deplasarea echilibrului spre forma chinoniminică protonată, iar nuanța obținută este mai închisă;

— la timpi de vopsire foarte scurți, deci în condiții în care colorantul este doar la suprafața fibrei, iar în imediata vecinătate a moleculelor de colorant nu există grupe sulfonice neocupate, nuanța obținută nu prezintă deviații, pentrucă nu are loc protonarea. Pe măsură ce colorantul pătrunde în fibră, situația se schimbă, și în condițiile în care concentrația de colorant nu este suficientă pentru ocuparea tuturor grupelor sulfonice, este favorizată protonarea și fixarea parțială sub formă chinoniminică. În aceste condiții nuanța se închide;

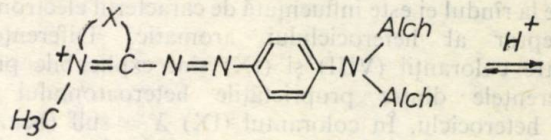
— un asemenea mecanism explică și de ce variațiile de nuanță sînt mai mari la vopsirile pe fibre poliacrilonitrilice cu mai multe grupe sulfonice (tabelul 2), și, totodată, de ce pe fibra Courtelle, care nu are grupe sulfonice, ci grupe carboxil, variația de nuanță nu are loc;

— ipoteza este susținută și de faptul că devierile de nuanță, menționate sînt în același sens cu cele obținute prin vopsire la $p\mathrm{H} = 2$, condiții în care colorantul se află deja în baie sub formă protonată.

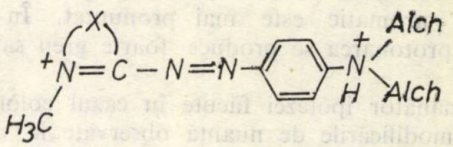
În sfîrșit, diferențele dintre comportarea coloranților (I)—(VII) sînt pe deplin explicabile din punctul de vedere al mecanismului de vopsire admis, dacă se au în vedere diferențele dintre bazicitatea atomului de azot β al grupei azo (în raport cu restul dialchilaminic), condiționate structural în modul arătat.

b. *Comportarea coloranților (VIII)—(IX)*

Și în cazul coloranților (VIII)—(IX) poate intra în joc un echilibru protolitic:

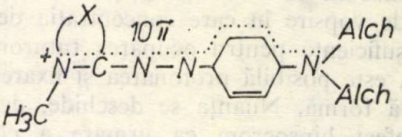


D

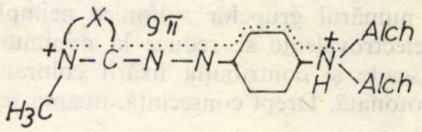


E

Între structurile *D* și *E* există diferențe mari în ceea ce privește tipul de conjugare a electronilor π. În timp ce structurii *D* îi corespunde o repartiție electronică de tip polimetinic (10 electroni π repartizați pe 9 atomi ai lanțului de bază):



structurii *E* îi corespunde o repartiție mai apropiată de cea polienică (9 electroni π repartizați pe 9 atomi ai lanțului de bază):



Ca urmare a acestui fapt, absorbția trebuie să se deplaseze puternic hipsocrom prin protonare.

Acest lucru este de altfel dovedit de mutațiile suferite de spectrul de absorbție al colorantului (VIII) în soluție apoasă de acid sulfuric (fig. 4).

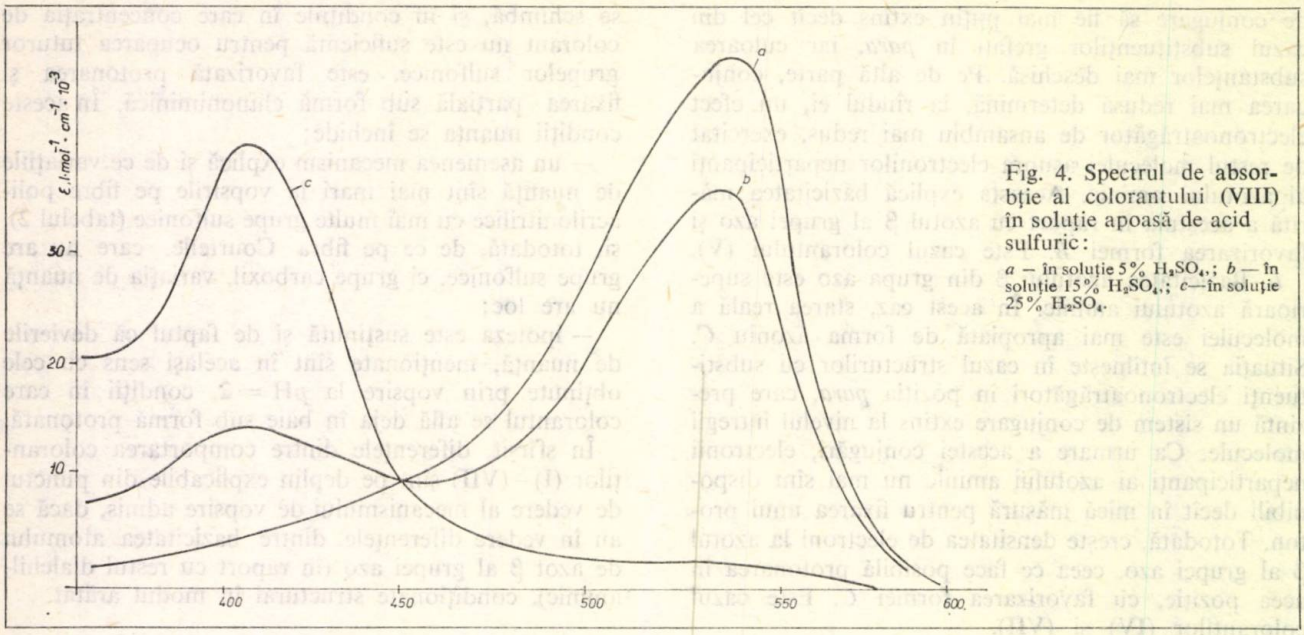


Fig. 4. Spectrul de absorbție al colorantului (VIII) în soluție apoasă de acid sulfuric:
a — în soluție 5% H_2SO_4.; *b* — în soluție 15% H_2SO_4.; *c*—în soluție 25% H_2SO_4.

Posibilitatea protonării depinde, și în cazul coloranților de acest tip, de bazicitatea azotului aminic, care la rîndul ei este influențată de caracterul electronoacceptor al heterociclului aromatic. Diferențele dintre coloranții (VIII) și (IX) sînt explicabile prin diferențele dintre proprietățile heteroatomului *X* din heterociclu. În colorantul (IX) *X* = sulf (benzotiazol), un element mai electronegativ decît azotul 2 și 4 (triazol) al heterociclului colorantului (VIII), și, ca urmare, caracterul electronoatrăgător al heterociclului aromatic este mai pronunțat. În consecință, protonarea se produce foarte greu sau chiar de loc.

Asemănător ipotezei făcute în cazul colorantului (VII), modificările de nuanță observate la vopsirile efectuate cu colorantul (VIII) ar putea fi explicate astfel:

— la concentrații mici și durate de vopsire scurte, colorantul se află fixat numai la suprafața fibrei și, în lipsa unor grupe sulfonice neocupate, nu se protonează. Nuanța este mai închisă, roșu-albăstrui;

— pe măsură ce colorantul pătrunde în fibră, în condiții de vopsire în care concentrația de colorant nu este suficientă pentru ocuparea tuturor grupelor sulfonice, este posibilă protonarea și fixarea parțială în această formă. Nuanța se deschide, devine roșu gălbui (efect hipsocrom ca urmare a contribuției structurii corespunzătoare repartiției electronice polienice);

— la concentrații apropiate de limita de saturație a fibrei, numărul grupelor sulfonice neimplicate în legături electrovalente se reduce la minimum și, ca urmare, scade și contribuția fixării colorantului în formă protonată. Drept consecință, nuanța se închide din nou.

5. Concluzii

În lucrare se investighează comportarea tinctorială a unor coloranți cationici, care prezintă modificări de nuanță în funcție de condițiile de vopsire. Datele obținute au permis emiterea ipotezei protonării moleculelor de colorant în procesul de vopsire, pe seama interacțiunii cu grupele acide tari neocupate ale fibrei poliacrilonitrilice.

Posibilitatea fixării colorantului concomitent și în formă protonată este condiționată structural (în funcție de bazicitatea atomilor de azot ai grupelor dialchilamino și azo), fiind influențată, în cazul structurilor potrivite, în mod sensibil de condițiile de lucru (concentrația de vopsire, durata, natura fibrei etc.).

Bibliografie

1. VALCO, E. J., Textile Research J., 39, 1969, p. 759.
2. RYS, P. și ZOLLINGER, H., „Fundamentals of the Chemistry and Aplications of Dyes", London, Wiley Interscience, 1972.
3. CAGARRA, J., J. Soc. Dyers Colourists, 67, 1971, p. 149.
4. GREGOR, R. Mc. și PETERS, R. H., J. Soc. Dyers Colourists, 64, 1968, p. 267.
5. MILICEVIC, B., Textilveredlung, 3, 1968, p. 607.
6. BECKMANN, W. și GLENZ, O, Melliand Textilber., 52, 1968, p. 1 436 J. Soc. Dyers Colourists, 69, 1973, p. 292.
7. * * * Brevet Britanic 1.047.293.
8. HUNTER, R S., American Society for Testing Materials, Philadelphia Symposium on Colour, 1941, p. 61.
9. HUNTER, R. S., J. Opt. Soc. Am., 38, 1948, p. 661.
10. JUDD, D. B. și WYSZECKI, G., „Colour in Business. Science and Industry", Wiley, New York — London, 1963.
11. WRIGHT, W. D., „The Measurement of Colour", Hilger-Watts Ltd., London 1964, p. 189.
12. DÄHNE, S., Zeitsch. Chem., 5, 1965, p. 441.
13. LANGFELD, H. W., Teză de doctorat, Inst. Politehnic, Timișoara, 1976.
14. LANGFELD, H. W. și BARBACARU, E., Rev. Chim. 32, 1981, p. 230.
15. ISÁKS, M., și JAFFÉ, H. H., J. Amer. Chem. Soc., 86, 1964, p. 2 209.
16. FLORU L., LANGFELD, H. W., TĂRĂBĂȘANU- MIHĂILĂ C., Coloranți azoici, Ed. tehnică, București, 1981, p. 391 — 394.

Intrat în redacție: 27.VIII.1980

ANCA ANGELESCU
EMILIAN ANGELESCU

Proprietăți fizico-structurale ale catalizatorilor $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$ pentru dimerizarea etilenei. IV

C.Z. 542.943.7;549.313.2

În această lucrare s-au urmărit fenomenele care se produc la interacția componentelor catalitice ale sistemului complex $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$ și care se reflectă în proprietățile fizico-chimice ale acestuia. În ideea de a obține unele informații asupra naturii centrilor activi s-a determinat prin metoda gaz-volumetrică interacțiunea componentelor catalitice și s-a studiat variația conductibilității electrice a soluțiilor de catalizator. De asemenea, s-a efectuat un studiu de spectroscopie RES și UV—VIS. Rezultatele obținute demonstrează că proprietățile fizico-structurale sînt dependente de compoziția chimică a catalizatorilor și de condițiile de preparare.

The aim of the present work was to study the connection between the physico-structural properties of the organometallic catalysts consisting of $Ni(C_5H_7O_2)_2$ — $AlCl(C_2H_5)_2$ — $P(C_6H_5)_3$ and their activity in the ethylene dimerization reaction. In order to get some information on the nature of the active complexe composition, RPE, UVIS spectroscopy and electrical conductivity were used. The results showed the usefulness of correlating the activity of the catalysts with the physico-structural properties which are dependent on the chemical composition and on the preparation conditions.

В настоящей работе исследовались явления которые происходят при взаимодействии каталитических составляющих комплексной системы $Ni(C_5H_7O_2)_2$ — $AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$ и которые отражаются в её физикохимических свойствах. С целью получения некоторых сведений о природе активных центров определялась газ — волюметрия взаимодействия каталитических составляющих и изучалось изменение электропроводности растворов катализатора. Кроме того, проводилось спектроскопическое ЭСР и УФ-ВИС изучение. Полученные результаты показывают, что физико-структурные свойства катализатора зависят от его химического состава и от условий приготовления.

Efectele de cataliză coordinativă, specifice complecșilor organometalici depind, îndeosebi, de compoziția chimică și de structura moleculară a fazelor complexe, obținute în diferite condiții de geneză. Acești parametri ai catalizatorului determină atît natura interacțiunii reactant-catalizator, cît și frecvența și modul de succesiune al reacțiilor intermediare, ca praguri energetice ale procesului catalitic global.

Cercetarea condițiilor de geneză care determină formarea unor concentrații maxime de compuși coordinativi dotați cu activitate catalitică poate furniza informații utile în ceea ce privește precizarea criteriilor de elaborare și selectare a compozițiilor complexe optime din punct de vedere catalitic.

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetării reacției de formare a catalizatorului ternar acetilacetonat de nichel — monoclorură de dietil aluminiu — — trifenil fosfină, catalizator activ în dimerizarea selectivă a etilenei la *n*-butene. În acest scop s-au determinat volumul și compoziția gazelor dezvoltate la interacțiunea componentelor catalitice, spectrele de UV și VIS, spectrele de RES și conductibilitățile electrice ale soluțiilor de complex catalitic. Pe baza acestor cercetări se pot face aprecieri privind compoziția și structura fazelor active și se pot stabili condițiile optime de preparare a catalizatorilor dotați cu proprietăți optime de cataliză.

Nota a III-a a apărut în Rev. chim. 32, nr. 6, 1981.

Dr. chim. ANCA ANGELESCU, Academia de studii economice — București.
Dr. chim. EMILIAN ANGELESCU, Institutul politehnic — București Facultatea de tehnologie chimică.

I. Studiul reacției de formare a complexului catalitic prin metoda gaz—volumetrică

Obținerea catalizatorilor organometalici compuși de coordinație se realizează printr-un proces complex, care implică reducerea compusului metalic tranzițional de către alchilaluminiu și complexarea formelor reduse ale compusului tranzițional cu exces de alchilaluminiu sau de alți liganzi [1—4]. În cele mai multe cazuri este greu de precizat caracterul de succesiune sau de simultaneitate al acestor două reacții, care generează sisteme complexe active catalitic.

Deoarece reducerea compusului metalic tranziţional de către compusul alchilaluminic se realizează cu eliminare de radical alchil, s-a considerat că în cazul folosirii monoclorurii de dietilaluminiu radicalii etil eliberaţi se pot disproporţiona, formînd amestecuri de hidrocarburi gazoase, în principal etan şi etilenă; analiza dezvoltării de gaz la interacţiunea componentelor catalitice ne poate conduce la obţinerea unor informaţii privind caracterul şi profunzimea celor două etape, de reducere şi de complexare, prin care rezultă catalizatorul activ.

Interacţiunea binară, acetilacetonat de nichel — monoclorură de dietil aluminiu, pentru concentraţii egale de $Ni(C_5H_7O_2)_2$ şi diferite rapoarte molare $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2$, s-a urmărit prin metoda gaz-volumetrică, determinînd volumele şi compoziţia gazelor la contractul celor două componente catalitice. Rezultatele sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

OBŢINEREA COMPLEXULUI CATALITIC BINAR: DETERMINĂRI GAZ — VOLUMETRICE. CONCENTRAŢIA Ni = 4.10^{-2}/ mol.l^{-1}/; SOLVENT: TOLUEN; INTERACŢIUNE LA 25°C.

Nr. crt.	Raport molar Ni : Al	Gaz dezvoltat mol/at. g Ni (la 0°C şi 760 mmHg	Compoziţia gazului, %				
			H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_8	C_4H_{10}
1	1:1	1,24	2,3	90,7	0,9	4,0	2,1
2	1:2	2,04	2,9	89,3	0,7	4,3	2,8
3	1:4	4,12	2,6	82,6	0,7	10,2	3,9
4	1:6	4,32	2,4	79,6	0,8	13,0	4,2
5	1:8	4,40	2,4	76,5	0,6	14,8	5,7
6	1:20	3,75	2,6	69,7	0,9	18,6	8,2

În tabelul 2 sînt redate rezultatele aplicării metodei gaz-volumetrice în cazul interacţiunii ternare acetilacetonat de nichel monoclorură de dietilaluminiu — trifenilfosfină.

Tabelul 2

OBŢINEREA COMPLEXULUI CATALITIC TERNAR; DETERMINĂRI GAZ — VOLUMETRICE. CONCENTRAŢIA Ni = 4.10^{-2} / mol. l^{-1}/; SOLVENTI TOLUEN; INTERACŢIUNE LA 25°C.

Nr. crt.	Raport molar Ni:Al:P	Gaz dezvoltat mol/at. g Ni (la 0°C şi 760 mm Hg)	Compoziţia gazului, %				
			H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_8	C_4H_{10}
1	1: 1:3	0,48	2,0	91,2	1,1	4,5	1,2
2	1: 2:3	1,46	2,7	87,2	1,2	4,8	4,1
3	1: 3:5	1,96	2,3	80,1	1,4	11,4	4,8
4	1: 6:3	2,17	2,9	73,5	1,0	16,0	6,6
5	1: 9:3	2,42	2,6	66,4	0,9	21,2	9,9
6	1:16:3	2,63	3,1	64,2	1,2	21,3	10,2

Analiza rezultatelor prezentate în tabelele 1 şi 2 permite să se constate următoarele:

— dezvoltarea de gaz se produce majoritar în primele 5 min ale interacţiunii şi practic încetează după 10—15 min;

— produsele gazoase sînt în principal etan şi butene, iar compoziţia gazelor nu variază în funcţie de natura binară sau ternară a catalizatorului;

— raportul de interacţiune Ni : Al influenţează cantitatea de gaz dezvoltat. În cazul catalizatorului binar, creşterea raportului Ni : Al peste valoarea 1 : 6 nu modifică esenţial volumul de gaz dezvoltat. În cazul sistemului complex ternar, depăşirea raportului Ni : Al = 1 : 9, produce creşteri reduse ale volumului de gaz dezvoltat.

Aşa cum s-a arătat, în dimerizarea etilenei, activitate optimă prezintă sistemul ternar [5—6]. În cazul catalizatorilor formaţi la compoziţii Ni : Al mai mari ca 1 : 6, volumul de gaz dezvoltat creşte cu rate mici, indicînd faptul că reducerea acetilacetonatului de nichel s-a produs practic total. Deoarece activitate catalitică optimă prezintă sistemele cu compoziţia Ni : Al : P = 1 : 9 : 3 sau 1 : 12 : 3, rezultă că un exces de compus alchilaluminic este absolut necesar pentru a realiza atît reacţia de reducere, cît şi de complexare a compuşilor de nichel în stare de oxidare joasă, reacţii care generează în soluţia catalitică specii complexe cu compoziţie şi structură optimă actului catalitic.

Creşterea raportului Ni : Al determină o creştere a concentraţiei de butene în produsele gazoase rezultate în urma interacţiunii componentelor sistemului catalitic. Acest fapt se poate atribui apariţiei proprietăţilor de cataliză ale complecşilor formaţi, care dimerizează etilena rezultată prin disproporţionarea radicalilor etil, ce apar în etapa de reducere a acetilacetonatului de nichel de către monoclorura de dietilaluminiu. Concentraţia butenei este constantă şi independentă de creşterea raportului molar Ni : Al, sugerînd faptul că etapa de reducere a compusului tranziţional este practic terminată la un raport molar Ni : Al = 1 : 6. Concentraţia etanului variază în sens descrescător, în funcţie de creşterea raportului Ni : Al.

Din aceste rezultate nu se poate indica o anumită stoichiometrie de interacţiune a componentelor, specifică pentru sistemul cu activitate maximă. Stabilirea unei astfel de stoichiometrii este dificilă şi pentru că stabilizarea radicalului etil în mediu de toluen, solvent pentru complexul catalitic, generează etan şi radical benzil [4]. Acesta poate reacţiona cu exces de $AlCl(C_2H_5)_2$ generînd un nou radical etil, prin reacţie de schimb. În acest mod se poate justifica concentraţia ridicată de etan în produsele gazoase ale reacţiei de geneză a catalizatorului.

Dacă se înlocuieşte toluenul, ca solvent, cu *n*-heptan, volumul produselor gazoase scade, după cum rezultă din datele redate în tabelul 3.

Tabelul 3

OBŢINEREA COMPLEXULUI CATALITIC TERNAR; DETERMINĂRI GAZ — VOLUMETRICE. INFLUENŢA SOLVENTULUI. CONCENTRAŢIA Ni = 4.10^{-2} mol. l^{-1}; INTERACŢIUNE LA 25°C.

Nr. crt.	Raport molar Ni:Al:P	Solvent	Gaz dezvoltat mol/at g Ni (la 0°C şi 760 mm Hg)	Compoziţia gazului, %				
				H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_8	C_4H_{10}
1	1:9:3	toluen	2,42	2,6	66,4	0,9	20,2	9,9
2	1:9:3	n-heptan	1,64	6,2	70,8	19,1	0,3	3,6

Se constată că în *n*-heptan cantitatea de etilenă formată în gazele de reacție este cu mult mai mare decît în cazul folosirii toluenului ca solvent; concentrația în butene scade în mod corespunzător.

Trebuie remarcat faptul că sistemele complexe de compoziție Ni : Al : P = 1 : 9 : 3, care sînt foarte active în dimerizarea etilenei la *n*-butene, atunci cînd se află dizolvate în toluen, sînt total inactive cînd sînt dizolvate în alcani sau cicloalcani.

Rezultatele prezentate sugerează faptul că fazele catalitic-active conțin compuși de nichel redus, în care atomul tranzițional este angajat în legături active Ni—H sau Ni—C. Dacă se produce alchilarea nichelului, este posibil ca grupele etil să se disproporționeze, generînd compuși de tip hidrură și etilenă.

Cînd catalizatorul are o compoziție și o structură propice activității catalitice, dimerizante, etilena rămasă în sfera de coordinare a atomului de nichel redus, poate dimeriza; cînd compoziția și structura centrului activ nu sînt specifice din punct de vedere catalitic, etilena trece în fază gazoasă.

II. Determinarea caracteristicilor paramagnetice ale complexului catalitic *

S-au înregistrat spectrele de RES ale soluțiilor de catalizator binar $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2$ cu compoziție molară Ni : Al = 1 : 12 și ale soluțiilor de catalizatori ternari $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3$, cu compoziții molare Ni : Al : P = 1 : 9 : 3, 1 : 12 : 3 și 1 : 60 : 3. Concentrația de nichel, s-a păstrat constantă în toate probele, și anume 4.10^{-2} mol. l^{-1}.

S-a utilizat un spectrometru de RES tip IES-3 B (Jeol) cu modulație de 100 kHz, folosind frecvența de bandă K. Spectrele s-au înregistrat la 10 min, după pregătirea probei.

La interacțiunea acetilacetonatului de nichel cu monoclorura de dietilaluminiu în raport Ni : Al = = 1 : 12, în mediu de toluen și la temperatura ambiantă, se constată formarea unui complex brun-închis, care depune rapid o fază solidă brun-neagră. Spectrul de RES înregistrat la temperatura camerei este foarte intens și are $g = 2{,}2$ și $\Delta H = 700$ G, parametri caracteristici pentru rezonanța paramagnetică a nichelului zero valent (fig. 1).

În acest caz, în absența trifenilfosfinei, compusul alchilaluminic reduce combinația de nichel pînă la nichel zero valent.

Semnalul de RES prezentat de catalizatorul cu compoziția Ni : Al : P = 1 : 9 : 3 are anizotropie axială a factorului g ($g_{\parallel} = 2{,}371$ și $g_{\perp} = 2{,}075$) și este caracteristic unui complex conținînd nichel monovalent; el este specific compușilor cu un electron impar (fig. 2).

În sistemul catalitic studiat, doar Ni^{+1} are configurație d^9. Izotopul principal al nichelului nu prezintă moment magnetic nuclear și, deci, structura hiperfină observată se poate atribui interacțiunii electronului impar cu două nuclee echivalente de fosfor ($A = 58$ G).

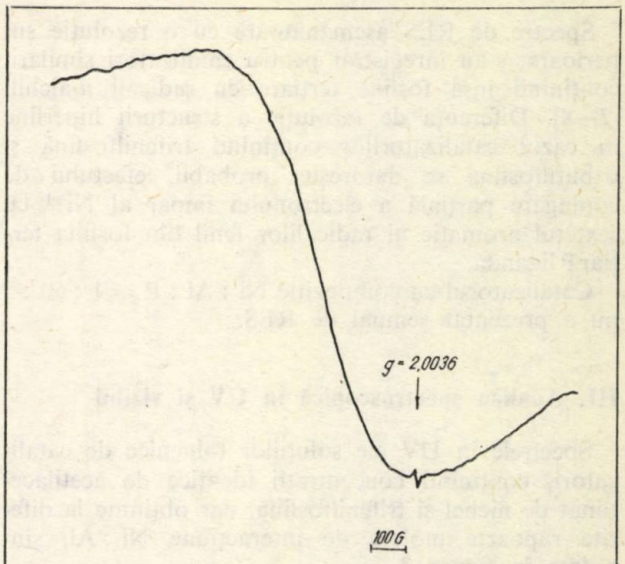


Fig. 1. Spectrul de RES al catalizatorului $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$ la raport molar de interacțiune $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 = 1 : 12$, în solvent toluen.

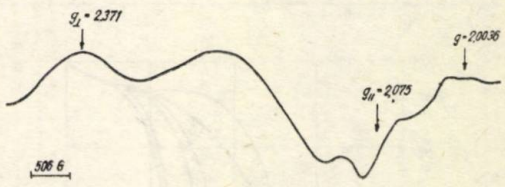
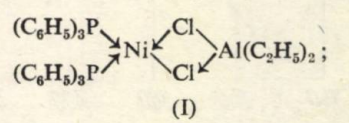


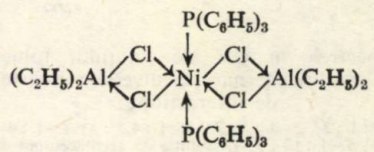
Fig. 2. Spectrul de RES al catalizatorului $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$, la raport molar de interacțiune $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3 = 1 : 9 : 3$ în solvent toluen.

Pentru că spectrele catalizatorului studiat se pot detecta numai la 77 K, iar lărgimea liniilor de rezonanță este mică, se poate exclude posibilitatea coordinării tetraedrice a liganzilor la cationul de nichel monovalent. Se poate, însă, presupune o simetrie a cîmpului liganzilor mai apropiată de cea octaedrică sau plană.

Din valorile tensorului g și ale constantei de cuplaj A se apreciază că electronul impar în starea fundamentală a ionului de nichel se află pe orbitalul $d_{x^2-y^2}$. Complexul trebuie să aibă o simetrie plan-pătratică sau octaedrică, deformată prin alungire pe axa Z, și ar putea să corespundă unor structuri complexe bi- sau trinucleare (I) și (II):



(I)



(II)

* Studiul spectrelor de RES a fost realizat în colaborare cu dr. Horia Căldăraru și chim. Agneta Caraghiorghiopol de la ICECHIM — Centrul de chimie fizică.

Spectre de RES asemănătoare cu o rezoluţie superioară, s-au înregistrat pentru catalizatori similari, conţinînd însă fosfine terţiare cu radicali *n*-alchili [7—8]. Diferenţa de rezoluţie a structurii hiperfine în cazul catalizatorilor conţinînd trifenilfosfină şi tributilfosfină se datoreşte, probabil, efectului de conjugare parţială a electronului impar al Ni^{+1} cu sextetul aromatic al radicalilor fenil din fosfina terţiară ligandă.

Catalizatorul cu compoziţie Ni : Al : P = 1 : 60 : 3 nu a prezentat semnal de RES.

III. Analiza spectroscopică în UV şi vizibil

Spectrele în UV ale soluţiilor toluenice de catalizatori, conţinînd concentraţii identice de acetilacetonat de nichel şi trifenilfosfină, dar obţinute la diferite rapoarte molare de interacţiune Ni : Al, sînt redate în figura 3.

Spectrele s-au înregistrat utilizînd un spectrofotometru tip Specord UV—VIS Carl Zeiss Jena-1, cu dublu fascicul, folosind ca martor solvent pur.

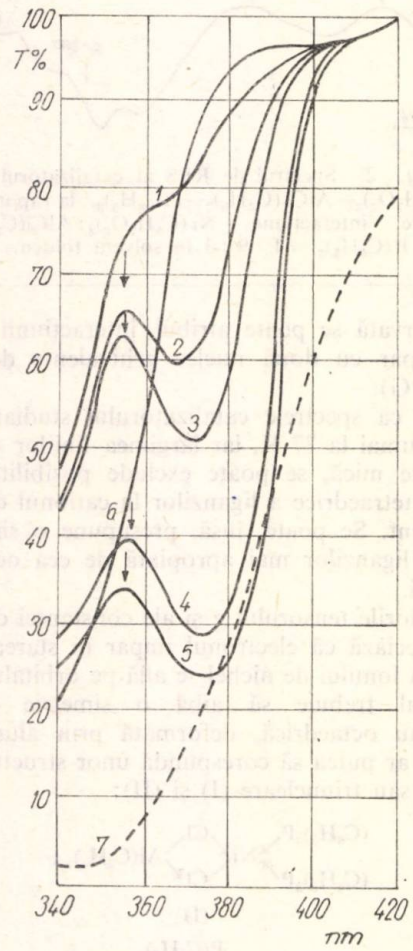


Fig. 3. Spectrele în UV ale soluţiilor toluenice de complecşi catalitici ternari, la diverse rapoarte molare de interacţiune:
1—1 : 1 : 3; *2*—1 : 2 : 3; *3*—1 : 4,5 : 3; *4*—1 : 6 : 3; *5*—1 : 9 : 3; *6*—1 : 12 : 3; *7*—soluţie de acetilacetonat de nichel

În domeniul 340—400 nm, acetilacetonatul de nichel prezintă o absorbţie continuă. Catalizatorii ternari cu compoziţii în limitele Ni : Al : P = = 1 : 1 : 3—1 : 9 : 3 prezintă un maxim de absorbţie la 355 nm, care se intensifică odată cu creşterea raportului molar Ni : Al, avînd o valoare maximă pentru catalizatorul cu compoziţia Ni : Al : P = = 1 : 9 : 3. Depăşirea acestei compoziţii aduce modificări esenţiale în spectru. Intensitatea maximului de la 355 nm creşte în acelaşi sens cu stabilitatea şi cu activitatea dimerizantă a catalizatorilor. Maximul de absorbţie din domeniul UV este caracteristic complecşilor cu transfer de sarcină pentru care sînt specifice tranziţiile de energie joasă $n \rightarrow \pi^*$.

În domeniul vizibil, apare o bandă de absorbţie în zona 540 nm. Pentru compusul $NiCl_2$. P(izo-$C_3H_7)_{32}$ a a fost găsită o bandă de absorbţie în aceeaşi regiune spectrală, la 490 nm [4].

Şi aceste rezultate atestă faptul că activitatea catalitică a acestor catalizatori coordinativi este datorată unor formaţiuni complexe de nichel în stare joasă de oxidare.

IV. Studii privind conductibilitatea electrică a soluţiilor catalitice

Într-o serie de lucrări anterioare privind studiul unor catalizatori complecşi organometalici solubili în hidrocarburi, folosiţi în special pentru polimerizarea stereospecifică, s-a arătat că prin interacţiunea componentelor catalitice, rezultă compuşi coordinativi cu grad de ionizare mai mare decît al componentelor catalitice individuale [9—13].

S-a considerat că determinarea conductibilităţii electrice a soluţiilor de catalizatori ternari, formaţi la diferite rapoarte molare $Ni(C_5H_7O_2)_2$: $AlCl(C_2H_5)_2$: : $P(C_6H_5)_3$ şi conţinînd concentraţii identice de compus de nichel, poate exprima starea de ionizare a complexului catalitic activ.

Pentru determinarea conductibilităţii electrice, s-a măsurat rezistenţa electrică utilizînd atît un aparat tip Terra-Ohmmeter Tesla BM-283, cît şi un aparat Uniservice Type OH-820/1 Volt Ohmmeter.

Din rezultatele experimentale redate în tabelul 4 şi în figurile 4 şi 5 se pot face următoarele constatări:

— soluţiile de $Ni(C_5H_7O_2)$ şi de $Ni(C_5H_7O_2)_2$: : $P(C_6H_5)_3$ în raport molar Ni : P = 1 : 3, au conductibilităţi electrice foarte mici, de ordinul a 10^{-12}— —10^{-11} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$; soluţia toluenică de $AlCl(C_2H_5)_2$ are o conductibilitate electrică scăzută, de ordinul 10^{-9} Ω^{-1} cm^{-1}. Valorile reduse ale conductibilităţii electrice sînt caracteristice acestor compuşi covalenţi;

— soluţiile de complex catalitic prezintă valori ale conductibilităţii electrice cu 3—5 ordine de mărime mai mari decît $Ni(C_5H_7O_2)_2$. Catalizatorul activ pentru dimerizarea etilenei, obţinut la o compoziţie molară Ni : Al : P = 1 : 9 : 3, are o conductibilitate electrică egală cu $5{,}24 \cdot 10^{-7}$ Ω^{-1} cm^{-1}. Creşterea valorii conductibilităţii electrice constituie un indiciu că la interacţiunea componentelor sistemului catalitic rezultă compuşi coordinativi, cu grad de ionizare mult mai mare decît al componentelor individuale;

Tabelul 4

VARIAȚIA CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE LA 50°C A SOLUȚIILOR DE COMPONENTE CATALITICE ȘI DE CATALIZATORI COMPLECȘI. CONCENTRAȚIA $Ni(C_5H_7O_2)_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}

Nr. crt.	Sistem catalitic	Raport molar	$\sigma_{50°C}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	E cond., kcal · mol^{-1}
1	$Ni(C_5H_7O_2)_2$	—	$19,82 \cdot 10^{-12}$	10,03
2	$Ni(C_5H_7O_2)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:3	$3,89 \cdot 10^{-11}$	15,00
3	$AlCl(C_2H_5)_2$*	—	$37,64 \cdot 10^{-10}$	10,24
4	$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:1:3	$3,44 \cdot 10^{-9}$	3,43
5	$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:4:3	$3,81 \cdot 10^{-8}$	5,87
6	$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:6:3	$1,68 \cdot 10^{-7}$	8,12
7	$Ni(C_5H_7P_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:9:3	$5,24 \cdot 10^{-7}$	10,35
8	$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:12:3	$4,92 \cdot 10^{-7}$	7,13
9	$Ni(C_5H_7O_2)_2 - AlCl(C_2H_5)_2 - P(C_6H_5)_3$	1:18:3	$4,84 \cdot 10^{-7}$	5,30

* Concentrația $AlCl(C_2H_5)_2 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ mol. l^{-1}

— catalizatorii formați la molarități reduse Ni : Al : P = 1 : 1 : 3—1 : 4 : 3 prezintă o modificare de pantă a variației $\lg \sigma = f(1/T \cdot 10^3)$, la temperaturi de peste 50°C. La aceste temperaturi, se constată apariția unei slabe opalescențe a soluției catalitice, ca rezultat al descompunerii parțiale a formațiunilor complexe solubile, rezultînd nichel coloidal. Acești catalizatori s-au dovedit puțin activi și instabili în timp, în cazul folosirii lor în dimerizarea etilenei [5];

— odată cu mărirea raportului molar de interacțiune a componentelor catalitice, pînă la valoarea Ni : Al = 1 : 6, conductibilitatea electrică a soluțiilor acestora crește continuu și liniar. Depășirea acestei compoziții nu produce modificări semnificative ale conductibilității electrice. Se poate aprecia că pentru catalizatorul cu compoziția Ni : Al : P = = 1 : 6 : 3 se asigură o concentrație maximă de specii complexe caracterizate printr-un caracter ionic superior acetilacetonatului de nichel. Selectivitatea catalitică optimă, specifică pentru catalizatorul cu compoziția Ni : Al : P = 1 : 9 : 3, se corelează cu o valoare ridicată a conductibilității electrice, excesul de alchilaluminiu complexînd compușii de nichel în stare joasă de oxidare și formînd complecși activi.

În mediul de solvent aprotic în care se operează, existența ionilor liberi este exclusă. Centrii activi pot fi considerați perechi de ioni în interacțiune cu solventul aromatic. În acest caz, energia de activare a conductibilității electrice se poate interpreta ca energie necesară sistemului pentru realizarea sepa-

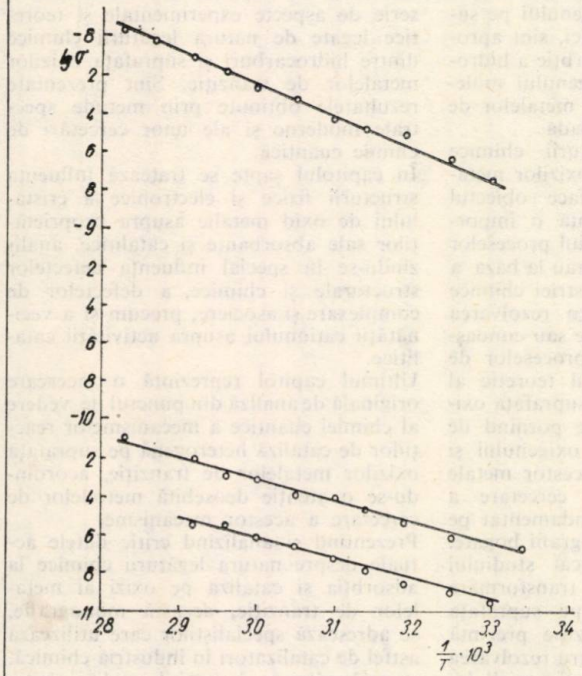


Fig. 4. Variația logaritmică a conductibilității electrice cu temperatura:
1 — $Ni(C_5H_7O_2)_2$; *2* — $Ni(C_5H_7O_2)_2 - P(C_6H_5)_3$ (Ni : P = 1 : 3); *3* — $AlCl(C_2H_5)_2$

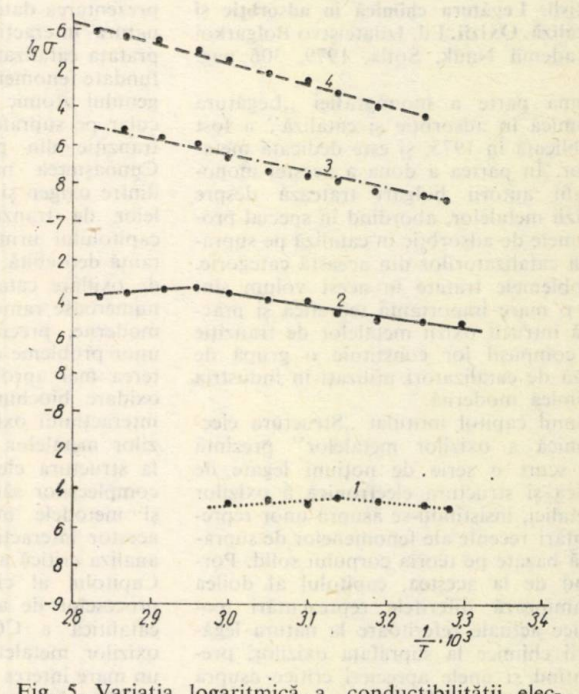


Fig. 5. Variația logaritmică a conductibilității electrice cu temperatura pentru soluții de catalizatori ternari:
1 — raport molar Ni : Al : P = 1 : 1 : 3; *2* — raport molar Ni : Al : P = 1 : 4 : 3; *3* — raport molar Ni : Al : P = 1 : 6 : 3; *4* — raport molar Ni : Al : P = 1 : 9 : 3.

rării perechilor de ioni, în mediu de solvent aprotic. Din tabelul 4 se constată că valorile energiei de activare a conductibilității electrice urmează o variație simbată cu conductibilitatea electrică; se atestă astfel formarea unor complecși cu grad ridicat de ionizare, comparativ cu acetilacetonatul de nichel, pentru compoziții catalitice active în procesul de dimerizare a etilenei [5].

Concluzii

Analiza acestor rezultate indică faptul că sisteme catalitice coordinative active se formează pe baza a două reacții, de reducere a compusului metalic tranzițional și de complexare a formelor de nichel redus, cu alchilaluminiu și fosfină terțiară. Efectele de cataliză coordinativă sînt datorate ionilor sau cuplurilor ionice complexe, conținînd cation tranzițional în stare de oxidare joasă și posedînd poziții libere de coordinare.

Condițiile de geneză a acestor catalizatori și, îndeosebi, realizarea unei anumite stoichiometrii de interacțiune între componentele catalitice induce proprietăți de cataliză specifice și se reflectă în proprietățile fizico-chimice ale catalizatorilor. Ele asigură anumite concentrații de echilibru între complecși cu compoziții și structuri diferite, determinînd, în anumite condiții de geneză, concentrații maxime ale speciilor complexe optime pentru actul de cataliză.

Determinarea condițiilor de formare a complecșilor, cît și urmărirea variației proprietăților fizico-structurale ale sistemului, în funcție de diferiți parametri caracteristici reacției de preparare, pot constitui criterii de apreciere și de selectare a celor mai bune condiții de obținere a acestor catalizatori.

Bibliografie

1. CHAUVIN, Y., PHUNG, N. H., GUICHARD-LOUDET N. și LEFEBVRE G. Bull. Soc. Chim. France, 1966, p. 3 223.
2. EWERS, J. Erdöl und Kohle, **21**, 1966, p. 763.
3. SAKAKIBARA JASUMASA, TAGUNO TSUTOMU, SAKAI MUTSUZI și UCHINO NORITO Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto univ. **50**, nr. 4, 1972, p. 375.
4. TKACH, V., SHMIDT, F., SARAEV, V. și KALABINA, A. Kinetika i Kataliz **15**, nr. 3, 1974, p. 617.
5. ANGELESCU, Em., ANGELESCU, A. și NICOLESCU I. V. Rev. Chim. **30**, nr. 6, 1979, p. 523.
6. ANGELESCU, Em., ANGELESCU, A., NENCIULESCU, S. și NICOLESCU, I. V. Rev. Chim. **32**, nr. 6, 1981.
7. SHMIDT, F., SARAEV, V. și LARIN, G. Izvesti a Akad. Nauk. S.S.S.R., **1**, 1974, p. 209.
8. SHMIDT, F., SARAEV, V. și LARIN, G. Izvestia Akad. Nauk. S.S.S.R., **9**, 1974, p. 2 136.
9. OVERBERGER C. G. și JAROVITZKI, P. A. J. Polymer Sci. A—**3** 1965, p. 1 483.
10. NICOLESCU, I. V. și ANGELESCU, Em. J. Polymer Sci. A—**1**, nr. 4, 1965, p. 2 963.
11. NICOLESCU, I. V. și ANGELESCU, Em. J. Polymer Sci. A—**3**, 1966, p. 1 227.
12. NICOLESCU, I. V. și ANGELESCU, Em. J. Polymer Sci. Part. C., **32**, 1968, p. 203.
13. OBESCEALOVA N. V., SMIRNOVA E. A., FELDBLIUM V. S. și TURIAN YA, J. J. Org. Himii, **40**, nr. 2, 1968, p. 270.

Intrat în redacție; 20.I.1981

* * *

recenzie

A. ANDREEV, D. SHOPOV; Himiceskaia sviatzi prî adsorbții i catalize. II. Okislî. **Legătura chimică în adsorbție și cataliză. Oxizii.** Ed. Izdatelstvo Bolgarkoi Akademii Nauk, Sofia, 1979, 306 pag.

Prima parte a monografiei „Legătura chimică în adsorbție și cataliză" a fost publicată în 1975, și este dedicată metalelor. În partea a doua a acestei monografii autorii bulgari tratează despre oxizii metalelor, abordînd în special problemele de adsorbție în cataliză pe suprafața catalizatorilor din această categorie. Problemele tratate în acest volum sînt de o mare importanță teoretică și practică întrucît oxizii metalelor de tranziție și compușii lor constituie o grupă de bază de catalizatori utilizați în industria chimică modernă.

Primul capitol intitulat „Structura electronică a oxizilor metalelor" prezintă pe scurt o serie de noțiuni legate de fizica și structura electronică a oxizilor metalici, insistîndu-se asupra unor reprezentări recente ale fenomenelor de suprafață bazate pe teoria corpului solid. Pornind de la acestea, capitolul al doilea examinează diferitele reprezentări teoretice actuale referitoare la natura legăturii chimice la suprafața oxizilor, prezentînd și unele aprecieri critice asupra limitelor de aplicabilitate ale acestor teorii pentru elucidarea proceselor de adsorbție și cataliză.

Natura legăturii dintre hidrogen și suprafața oxizilor metalelor de tranziție este tratată în capitolul al treilea. După prezentarea datelor experimentale despre natura interacțiunii hidrogenului pe suprafața catalizatorilor oxidici, sînt aprofundate fenomenele de adsorbție a hidrogenului atomic și a hidrogenului molecular pe suprafața oxizilor metalelor de tranziție din prima perioadă.

Cunoașterea naturii legăturii chimice dintre oxigen și suprafața oxizilor metalelor de tranziție, care face obiectul capitolului următor, prezintă o importanță deosebită pentru studiul proceselor de oxidare catalitică care stau la baza a numeroase ramuri ale industriei chimice moderne, precum și pentru rezolvarea unor probleme de coroziune sau cunoașterea mai aprofundată a proceselor de oxidare biochimică. Studiul teoretic al interacțiunii oxigenului cu suprafața oxizilor metalelor de tranziție pornind de la structura electronică a oxigenului și complecșilor săi cu ionii acestor metale și metodele moderne de cercetare a acestor interacțiuni este fundamentat pe analiza critică a unei bibliografii bogate. Capitolul al cincilea dedicat studiului proceselor de adsorbție și transformare catalitică a CO și NO pe suprafața oxizilor metalelor de tranziție prezintă un mare interes practic pentru rezolvarea problemelor puse de protecția mediului înconjurător. În acest capitol sînt cuprinse date experimentale și cercetări teoretice referitoare la legătura chimică a NO și CO cu suprafața oxizilor metalelor de tranziție.

Urmează un capitol care abordează o serie de aspecte experimentale și teoretice legate de natura legăturii chimice dintre hidrocarburi și suprafața oxizilor metalelor de tranziție. Sînt prezentate rezultatele obținute prin metode spectrale moderne și ale unor cercetări de chimie cuantică.

În capitolul șapte se tratează influența structurii fizice și electronice a cristalului de oxid metalic asupra proprietăților sale absorbante și catalitice, analizîndu-se în special influența defectelor structurale și chimice, a defectelor de complexare și asociere, precum și a vecinătății cationului asupra activității catalitice.

Ultimul capitol reprezintă o încercare originală de analiză din punctul de vedere al chimiei cuantice a mecanismelor reacțiilor de cataliză heterogenă pe suprafața oxizilor metalelor de tranziție, acordîndu-se o atenție deosebită metodelor de cercetare a acestor mecanisme.

Prezentînd și analizînd critic datele actuale despre natura legăturii chimice la adsorbția și cataliza pe oxizi ai metalelor de tranziție, această monografie, se adresează specialiștilor care utilizează astfel de catalizatori în industria chimică, cercetătorilor în domeniul catalizei heterogene și altor specialiști.

Fl. BADEA

IOANA JITARU
MAGDALENA DINCULESCU
CRISTINA RUVA

Combinații complexe ale Co(III) cu etilendiamină și 3-amino-1-propanol.

C.Z. 546.733 – 386

Lucrarea prezintă rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Co(III) cu etilendiamina (En) și 3-amino-1-propanol (MPA) care aparțin următoarelor tipuri generale: cis-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ ($X = Cl$, Br, I, CNS), cis-$[CoEn_2(MPA)]X_3$ ($X = NO_3$, Br, I, CNS) și cis-$[CoEn_2(MPA—H)]X_2 \cdot H_2O$ ($X = NO_3$, Br, I). Datele analizei chimice, determinările de conductivitate electrică moleculară, spectrele electronice, spectrele de vibrație, analiza termogravimetrică și termodiferențială sînt corelate și interpretate în sensul stabilirii stereochimiei combinațiilor complexe studiate.

The results obtained in the synthesis and characterization of some new Co(III) coordination compounds with ethylenediamine (En) and 3-amino-1-propanol (MPA) are presented. The compounds are of the following general types: cis-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ ($X = Cl$, Br, I, CNS), cis-$[CoEn_2(MPA)]X_3$ ($X = NO_3$, Br, I, CNS,) and cis-$[CoEn_2(MPA—H)]X_2 \cdot H_2O$ ($X = NO_3$, Br, I). The complexes obtained have been characterized by elemental analysis, electric conductivity measurements, electronic and vibrational spectra, thermodifferential analysis. Attempts were made to establish the most probable stereochemistry of the compounds studied, based on the data obtained.

В работе излагаются результаты, полученные при синтезе и характеристике некоторых новых комплексных производных Co(III) с этилендиамином (En) и 3 — амино-1-пропанолом (MPA), принадлежащих следующим общим типам: цис-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ ($X = Cl$, Br, I, CNS), цис-$[CoEn_2(MPA)]X_3$ ($X = NO_3$. Br, I, CNS), цис-$[CoEn_2(MPA—H)]X_2 \cdot H_2O$ ($X = NO_3$, Br, I). Данные химического анализа, данные по определению электропроводности, электронные и вибрационные спектры, термогравиметрический и термодифференциальный анализы коррелируется и интерпретируются в смысле установления стереохимии изученных комплексных соединений.

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai amplu privind capacitatea de coordinare a unor aminoalcooli superiori, și anume, a 3-amino-1-propanolului (monopropanolamina = MPA) și formarea unor combinații complexe cu Co(III).

Interesul față de această clasă de combinații este justificat, pe de o parte, de importanța teoretică pe care o prezintă studiul unor liganzi, care datorită particularităților lor structurale pot genera combinații complexe cu stoechiometrii și stereochimii foarte variate, iar pe de altă parte, de numeroasele posibilități de aplicare a acestora (biocatalizatori cu proprietăți asemănătoare unor enzime naturale [1], catalizatori folosiți în procesele de oxidare [2], pigmenți cu proprietăți de dispersie și de colorare foarte bune [3] etc).

Numărul extrem de redus al lucrărilor de specialitate (practic numai studii în soluție) referitoare la capacitatea de coordinare a aminoalcoolilor superiori justifică cercetările efectuate.

Într-o serie de lucrări anterioare s-au urmărit sinteza și caracterizarea unor combinații complexe ale elementelor 3*d* cu 3-amino-1-propanol [4—7].

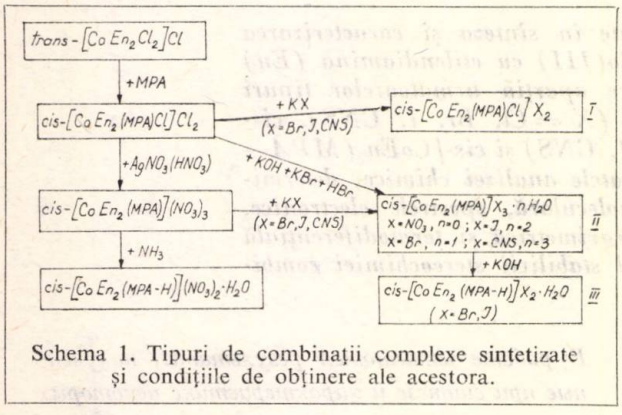
Această lucrare se ocupă de izolarea și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Co(III) care să conțină doi liganzi diferiți cu putere de complexare ridicată [etilendiamina(En) și 3-amino-1-propanolul (MPA)]. Se urmărește, de asemenea, stabilirea condițiilor în care 3-amino-1-propanol poate reacționa diferit (ca ligand mono- sau bidentat neutru sau anionic).

În literatura de specialitate se semnalează obținerea prin interacțiunea *trans*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ cu diverse amine primare, piridină sau 2-aminoetanol a unor combinații complexe de forma *cis*-$[CoEn_2ACl]^{2+}$ [8, 9].

Chim. IOANA JITARU, chim. MAGDALENA DINCULESCU și chim. CRISTINA RUVA, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

Într-o lucrare anterioară s-a stabilit că 3-amino-1-propanolul are o comportare asemănătoare cu aceea a unor amine alifatice primare (acționează ca un ligand monodentat neutru) [10].

Astfel, 3-amino-1-propanolul interacționează energic cu *trans*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ formînd *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$. La tratarea acestui compus cu *KX* s-au obținut prin reacții de dublu schimb combinațiile *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ (X = Br, I, CNS), combinații de tipul I, din schema 1. De la această clasă de combinații s-au obținut apoi, conform schemei, și combinațiile de tipul II și III.



Schema 1. Tipuri de combinații complexe sintetizate și condițiile de obținere ale acestora.

Combinațiile complexe noi obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, măsurători de conductivitate electrică moleculară și analiză spectrală (spectre electronice și de vibrație).

Urmărind caracterizarea acestor combinații s-a avut în vedere, de asemenea, stabilirea unor dovezi în sprijinul formulării lor ca *cis*-izomeri.

Partea experimentală

I. *Sinteza combinațiilor*

1. *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ (X = Cl, Br, I, CNS). Clorura seriei s-a obținut prin adăugare la o soluție apoasă extrem de concentrată (ca o pastă) de *trans*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ a unui mic exces de 3-amino-1-propanol. Soluția de culoare roșu-închis, tratată cu HCl concentrat și alcool etilic, separă cristale aciculare de culoare roșie, care sînt filtrate, spălate cu alcool etilic și uscate la aer. Cristalele sînt purificate prin recristalizare dintr-un amestec apă—etanol (1 : 1), acidulată cu cîteva picături de HCl concentrat.

$CoC_7H_{25}N_5OCl_3$: calculat: Co, 16,36; N, 11,65; Cl, 29,52; găsit: Co, 16,10; N, 11,62; Cl, 29,15%. Bromura, iodura și sulfocianura s-au obținut din clorură, *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$ în reacții de dublu schimb, cu soluții saturate de KBr, KI și, respectiv, KSCN. Cristalele de culoare roșie separate se spală în amestec de apă și alcool etilic (1 : 1). Se purifică prin recristalizare din soluții apoase concentrate de KBr, KI și KSCN, apoi se spală cu etanol și se usucă la aer.

$CoC_7H_{25}N_5OClBr_2$: calculat: Co, 13,12; N, 9,35; Cl, 7,89: Br, 35, 58; găsit: Co, 12,90; N, 9,20; Cl, 7,31; Br, 35,19%.

$CoC_7H_{25}OClI_2$: calculat: Co, 10,85; N, 7,73; Cl, 6,53; I, 46,72; găsit: Co, 10,55; N, 7,49; Cl, 6,50; I, 46,54%.

$CoC_7H_{25}N_5OCl(SCN)_2$: calculat: Co, 14,51; N, 24,14; Cl, 8,70; SCN, 28,58; găsit: Co, 14,30; N, 24,10; Cl, 8,65; SCN, 28,30%.

2. *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3 \cdot nH_2O$ ($X = NO_3$, $n = 0$; X = Br, $n = 1$; X = SCN, $n = 3$). Azotatul seriei s-a obținut prin adăugare la o soluție apoasă concentrată de *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$ a unei cantități de $AgNO_3$ solid (corespunzătoare raportului molar 1 : 3) și a cîtorva picături de HNO_3 concentrat. Soluția rezultată se încălzește pe baie de apă timp de 30 min, pentru aglomerarea AgCl formate, după care aceasta este filtrată. Filtratul se evaporă la aer pînă la formarea unor cristale de culoare galben-oranj.

Filtrate și spălate cu amestec de apă și alcool metilic (1 : 1), cristalele sînt purificate prin recristalizare din amestec de apă și metanol (1 : 1), acidulat cu HNO_3 concentrat, apoi sînt uscate în exicator de vid pe pentoxid de fosfor.

$CoC_7H_{25}N_5O(NO_3)_3$: calculat: Co, 13,93; N,25,46; NO_3, 42,28; găsit: Co, 13,25; N, 24,92; NO_3, 41, 93%.

Bromura, iodura și sulfocianura s-au obținut din azotatul *cis*-$[CoEn_2(MPA)](NO_3)_3$ prin reacții de dublu schimb cu soluții saturate de KBr, KI și, respectiv, KSCN. Cristalele de culoare galben-oranj obținute sînt filtrate, recristalizate din soluții apoase concentrate de KBr, KI și KSCN, spălate cu alcool metilic și uscate la aer.

$CoC_7H_{25}N_5OBr_3 \cdot H_2O$: calculat: Co, 11,50; N, 13,66; Br, 46,80; H_2O, 3,51; găsit: Co, 11,35; N, 13,50; Br, 46,65; H_2O, 3,20%.

$CoC_7H_{25}N_5OI_3 \cdot 2H_2O$: calculat: Co 8,78; N, 6,26; I, 56,77; H_2O, 5,37; găsit: Co, 8,50; N, 6,10; I, 57,10; H_2O, 4,95%.

$CoC_7H_{25}N_5O(SCN)_3 \cdot 3H_2O$: calculat: Co, 12,22; N, 25,29; SCN, 36,08; H_2O, 11,19; găsit: Co, 12,10; N, 25,05; SCN, 35,85; H_2O, 10,87%.

Bromura s-a obținut, de asemenea, prin macerarea complexului *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$ cu o soluție de KOH 5% (în raport molar 1 : 1), adăugarea unei cantități de HBr concentrat pînă la reacție acidă și KBr solidă. Din soluția obținută, lăsată la aer pînă la evaporare, se separă cristale de culoare galben-oranj, care se filtrează, se purifică așa cum s-a arătat și se usucă la aer.

3. *cis*-$[CoEn_2(MPA-H)]X_2 \cdot H_2O$ ($X = NO_3$, Br, I) Azotatul, bromura și iodura de acest tip s-au obținut prin adăugarea la o soluție apoasă concentrată a combinațiilor de tip II, *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3$ (X = $= NO_3$, Br, I), obținute, a unei soluții de NH_3 10% pentru azotatul complex și a unei soluții de KOH 50%, pentru bromura, respectiv iodura complexă, corespunzător raportului molar $[CoEn_2(MPA)]X_3$: $: NH_3(KOH) = 1 : 1$. Prin evaporare la aer, din soluția de culoare roșu-închis obținută se separă cristale aciculare de aceeași culoare.

Cristalele sînt purificate prin recristalizare dintr-o soluție apoasă concentrată de NH_4NO_3, cîteva picături de NH_3 și metanol (raport apă : metanol = = 20 : 1), sînt filtrate, spălate cu metanol și uscate la aer.

$CoC_7H_{24}N_5O(NO_3)_2 \cdot H_2O$: calculat: Co, 14,92; N, 17,72; NO_3, 31,39; H_2O, 4,56; găsit: Co, 14,57; N, 17,50; NO_3, 30,75; H_2O, 3,97%.

$CoC_7H_{24}N_5OBr_2 \cdot H_2O$: calculat: Co, 13,65; N, 16,24; Br, 37,10; H_2O, 4,17; găsit: Co, 13,50; N, 15,95; Br, 36,83; H_2O, 4,00%.

$CoC_7H_{24}N_5OI_2 \cdot H_2O$: calculat: Co, 11,23; N, 13,34; I,48,43; H_2O, 3,43; găsit: Co, 11,35; N, 13,20; I, 48,50; H_2O, 2,95%.

II. *Analiza chimică elementară*

Pentru analiza chimică elementară a compușilor s-au folosit metode gravimetrice, volumetrice și potențiometrice.

Cobaltul s-a determinat gravimetric prin metoda Gh. Spacu; clorul, prin dozare gravimetrică cu $AgNO_3$ [11], sau, atunci cînd se găsește alături de brom, iod sau sulfocianură în sfera interioară a combinației complexe, prin tratare cu NaOH și titrare potențiometrică a excesului de NaOH cu HNO_3; bromul, iodul și sulfocianura din sfera de ionizare a combinațiilor complexe, prin titrare potențiometrică cu $AgNO_3$ [12, 13].

Azotul total a fost determinat prin metoda semimicrochimică Dumas [14], iar azotatul, gravimetric, cu acetat de nitronă [11].

Determinarea apei de cristalizare s-a făcut prin încălzirea complecșilor în etuvă, la 105°C.

III. *Determinări de conductivitate electrică moleculară*

Formularea atribuită combinațiilor complexe studiate, în sensul stabilirii tipului de electrolit, a fost confirmată de determinarea conductivităților lor electrice moleculare.

Datele obținute, prezentate în tabelul 1, confirmă natura de electrolit a combinațiilor analizate.

Tabelul 1

CONDUCTIVITĂȚILE ELECTRICE MOLECULARE ALE COMBINAȚIILOR STUDIATE

Combinație complexă	Conductivitate electrică moleculară, $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Tipul de electrolit
trans-$[CoEn_2Cl_2]Cl$	74,98	1:1
cis-$[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$	119,60	1:2
cis-$[CoEn_2(MPA)Cl]Br_2$	134,32	1:2
cis-$[CoEn_2(MPA)Cl]I_2$	130,16	1:2
cis-$[CoEn_2(MPA)Cl](SCN)_2$	133,40	1:2
cis-$[CoEn_2(MPA)](NO_3)_3$	209,76	1:3
cis-$[CoEn_2(MPA)]Br_3 \cdot H_2O$	215,10	1:3
cis-$[CoEn_2(MPA)]I_3 \cdot 2H_2O$	200,85	1:3
cis-$[CoEn_2(MPA)](SCN)_3 \cdot 3H_2O$	196,73	1:3
cis-$[CoEn_2(MPA-H)](NO_3)_2 \cdot H_2O$	133,40	1:2
cis-$[CoEn_2(MPA-H)]Br_2 \cdot H_2O$	135,73	1:2
cis-$[CoEn_2(MPA-H)]I_2 \cdot H_2O$	127,50	1:2

IV. *Spectre electronice*

Pentru a se determina stereochimia cea mai probabilă a combinațiilor complexe studiate, au fost înregistrate spectrele lor electronice în reflexie, care au fost apoi comparate cu spectrele unor combinații de stereochimii cunoscute din literatura de specialitate.

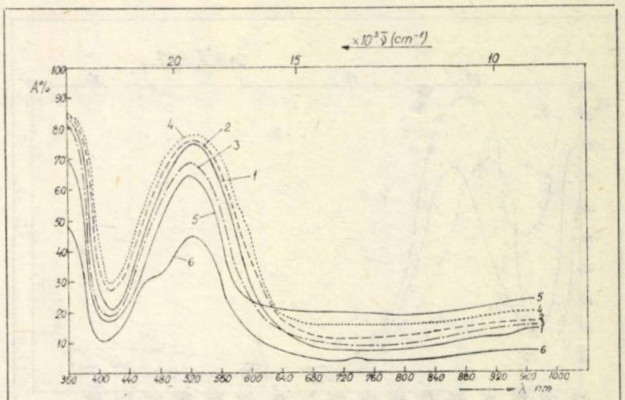


Fig. 1. Spectrele de absorbție în reflexie ale combinațiilor:
1 – $[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$; *2* – $[CoEn_2(MPA)Cl]Br_2$; *3* – $CoEn_2(MPA)Cl]I_2$; *4*–,$CoEn_2(MPA)Cl](SCN)_2$; *5*–*cis*-$[CoEn_2(NH_3)Cl]$; *6*–*trans*-$[CoEn_2(NH_3)Cl]Cl_2$

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale combinațiilor *cis*, respectiv *trans*-$[CoEn_2(NH_3)Cl]Cl_2$, cunoscute în literatură [13, 14].

Din examinarea acestor spectre se constată următoarele:

— în domeniul vizibil al spectrelor, absorbția complecșilor obținuți nu depinde practic de natura anionului *X* din sfera exterioară de coordinare;

— spectrele de absorbție ale combinațiilor $[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ sînt foarte asemănătoare între ele, atît în ceea ce privește poziția benzilor, cît și intensitatea lor relativă;

— spectrele combinațiilor $[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ au, de asemenea, o alură foarte asemănătoare cu aceea a combinației *cis*-$[CoEn_2(NH_3)Cl]Cl_2$ și diferită de aceea a combinației *trans*-$[CoEn_2(NH_3)Cl]Cl_2$, cunoscute în literatură; această observație vine în sprijinul formulării combinațiilor obținute de autori cu o configurație *cis* și a afirmației conform căreia prin interacțiune *trans*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ cu amine primare se formează izomeri *cis* [13] (aminoalcoolul funcționează aici numai ca ligand aminic);

— după cum era de așteptat, spectrele combinațiilor complexe *cis* (care nu au centru de simetrie) sînt mai intense decît spectrul izomerului *trans* corespunzător (la aceeași diluție), iar banda de energie mai joasă, care apare de obicei scindată în izomerul *trans*, nu apare scindată în izomerul *cis* (scindarea teoretică în izomerul *trans* este de două ori mai mare decît în izomerul *cis*) [15, 16].

— structura cea mai probabilă a combinației $[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ este cea octaedrică de tip spin minim;

— benzile care apar în spectrele acestor combinații pot fi atribuite astfel:

— banda de la 360 nm (28 000 cm^{-1}), tranziției $^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$,

— banda de la 525 nm (19 050 cm^{-1}), tranziției $^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ iar

— banda de intensitate foarte redusă, care apare la circa 1 000 nm (10 000 cm^{-1}), foarte probabil tranziției de spin $^3T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ [17].

În figura 2 sînt reprezentate spectrele electronice ale cîte unui reprezentant din cele trei tipuri de combinații complexe obținute: $[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$

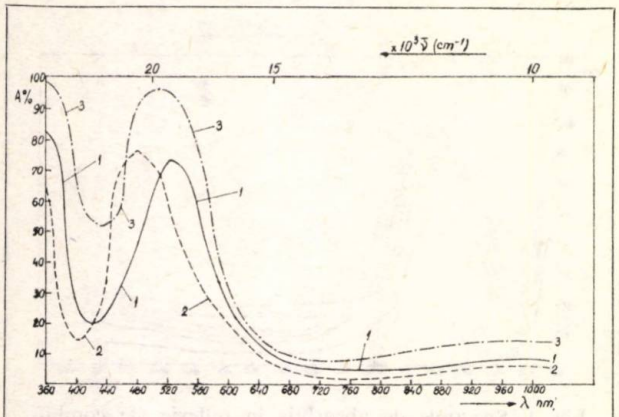


Fig. 2. Spectrele de absorbție în reflexie ale combinațiilor:
1 — *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$; *2* *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3$; *3* — *cis*-$[CoEn_2(MPA\text{-}H)]X_2$, ($X$ = Br).

(tip I), $[CoEn_2(MPA)]X_3$ (tip II) și $[CoEn_2(MPA-H)]X_2$ (tip III).

Alura generală a acestor spectre este asemănătoare, confirmînd stereochimia octaedrică de tip spin minim, caracteristică acestor combinații. Deplasarea celor două maxime de absorbție observate în spectrele acestor combinații spre λ mai mici, prin trecere de la tipul I la tipul II și apoi la tipul III, este legată de distribuția ionilor clorură, oxidril și a apei în seria spectrochimică a lui Tuschida [18], $Cl < OH < OH_2$. Se știe că poziția oxigenului aminoalcoolului (MPA) în această serie este aproape de poziția H_2O, iar la pierderea protonului (MPA—H), de poziția ionului OH; de asemenea, radicalii hidrocarbonați legați de atomii coordinați prezintă o slabă influență asupra absorbției complecșilor de cobalt.

V. *Spectre de vibrație*

Date suplimentare referitoare la stereochimia combinațiilor studiate, în special la modul de coordinare a ligandului 3-amino-1-propanol (moleculă neutră sau anion mono- sau bidentat), precum și la comportarea unor anioni (coordinați sau în sfera de ionizare), au fost aduse de înregistrarea și interpretarea spectrelor în IR ale acestor combinații.

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt, pe de o parte, acelea pentru care absorbția este atribuită vibrațiilor de valență și de deformare O—H (ν_{OH} și δ_{OH}) și vibrațiilor de valență C—O (ν_{CO}) ale ligandului 3-amino-1-propanol, iar pe de altă parte acelea pentru care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale anionilor. Din păcate, absorbția atribuită vibrațiilor de valență și de deformare N—H (ν_{asNH}, ν_{sNH} și ∂_{NH_2}) ale ligandului 3-amino-1-propanol (care ar putea să aducă, de asemenea, informații prețioase referitoare la coordinarea MPA) este mascată de vibrația N—H caracteristică etilendiaminei coordinate.

Pentru a atribuire cît mai corectă a spectrelor în IR ale combinațiilor complexe studiate s-au înregistrat la același aparat și spectrele liganzilor liberi 3-amino-1-propanol și etilendiamină.

În spectrul 3-amino-1-propanolului, frecvența vibrației de valență O—H (ν_{OH}) apare la circa 3 450 cm^{-1}. Comparată cu frecvența vibrației de valență ν_{OH} din alcooli primari (3 650—3 590 cm^{-1}), această valoare indică prezența în 3-amino-1-propanol a legăturilor de hidrogen inter- și intramoleculare [19].

Din examinarea spectrelor în IR ale combinațiilor studiate (tabelul 2) se desprind următoarele:

— deplasarea frecvențelor atribuite modurilor de vibrație ale grupării amino (ν_{asNH}, ν_{sNH} și δ_{NH_2}) spre valori mai mici, în toate combinațiile complexe studiate, față de acelea din liganzii liberi, poate fi interpretată ca o dovadă a coordinării nu numai a etilendiaminei [20], ci și a aminoalcoolului, prin intermediul azotului (lipsa unor frecvențe atribuite modurilor de vibrație ale grupării amino în domeniul caracteristic aminoalcoolului liber poate fi interpretată ca o dovadă a coordinării aminoalcoolului prin intermediul azotului aminic);

— în spectrul combinațiilor *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$, banda de absorbție atribuită vibrației de valență O—H, ν_{OH} apare în același domeniu ca și pentru ligandul liber (MPA), și anume la 3 450 cm^{-1}, ceea ce indică prezența aminoalcoolului ca ligand neutru, monodentat, coordinat numai prin intermediul grupării amino;

— în spectrul combinațiilor *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3$, frecvența vibrației de valență O—H(ν_{OH}) apare la 3 310 cm^{-1}, respectiv 3 340 cm^{-1}, mult deplasată spre valori mai joase față de aceea caracteristică ligandului liber (3 450 cm^{-1}), fapt ce indică prezența 3-amino-1-propanolului ca ligand neutru, bidentat;

— date mai puțin precise se pot obține din spectrele în IR despre modul de coordinare al MPA în combinațiile de tipul *cis*-$[CoEn_2(MPA-H)]X_2 . H_2O$. Frecvența ν_{OH} ar trebui să dispară în spectrele complecșilor ce conțin aminoalcoolul deprotonat, pentru care, în domeniul modurilor de vibrație O—H apar benzile caracteristice apei de cristalizare [21];

— în spectrele combinațiilor *cis*-$[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$, în care 3-amino-1-propanolul funcționează ca ligand neutru, monodentat coordinat numai prin azotul aminic, banda de absorbție atribuită vibrației de valență C—O, ν_{CO} apare nedeplasată față de ligandul liber, în timp ce în spectrele combinațiilor *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3$ și $[CoEn_2(MPA-H)]X_2 . H_2O$, banda de absorbție ν_{CO} apare deplasată spre valori mai mici, indicînd comportarea aminoalcoolului ca ligand neutru sau anionic bidentat;

— benzile care apar în domeniul caracteristic modurilor de vibrație ν_{NO} ale anionului NO_3^- (1 380 $cm^{-1} = \nu_1$ și 830 $cm^{-1} = \nu_2$), respectiv modurilor de vibrație ν_{CN} și ν_{CS} ale anionului CNS^- (1 960 $cm^{-1} = \nu_{CN}$ și 960 $cm^{-1} = \nu_{CS}$) indică prezența acestora ca specii necoordinate în ambele tipuri de combinații complexe studiate [22—25].

Spectrele în IR ar putea aduce, de asemenea, informații referitoare la configurația geometrică a combinațiilor complexe sintetizate. În acest sens, literatura arată că cel mai potrivit domeniu care diferențiază izomerii geometrici este acela atribuit modului de vibrație „rocking" al grupării CH_2 [26]. În această regiune, spectrele în IR ale combinațiilor $[CoEn_2(MPA)Cl]X_2$ sînt mai complicate decît spectrul combinației *trans*- $[CoEn_2(NH_3)Cl]Cl_2$ (înregistrat, de asemenea, la același aparat). Această constatare pledează pentru o configurație *cis* a combinațiilor noi obținute.

Tabelul 2

FRECVENȚELE ÎN IR CARACTERISTICE COMBINAȚIILOR

Compus	ν_{OH}, cm^{-1}	$\nu_{as}NH_2$, cm^{-1}	ν_sNH_2, cm^{-1}	νNH_2, cm^{-1}	ν_{CO_3}, cm^{-1}	$\nu NO(NO_3)$ cm^{-1}	$\nu CN(CNS)$ $\nu CS(CNS)$ cm^{-1}	νCH_2
MPA = $HO-(CH_2)_3-NH_2$	3450 (p,l)	3 290 (p, l)	3 170 (m, l)	1 615 (m, l)	1 055 (p, a)	—	—	
En = $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	—	3 510 (p, l)	—	1 595 (m, l)	—	—	—	
trans-$[CoEn_2(NH_3)Cl]Cl_2$	—	3 287 (p, l) 3182	3 061 (m, l)	1 596 (m, a)	—	—	—	890 (m,a) 818 (m,a)
cis-$[CoEn_2(MPA)Cl]Cl_2$	3450 (m,l)	3 220 (m, a) 3 190 (m, a)	3 115 (m, l) 3 100 (m, l)	1 570 (m, a)	1 055 (m, a)	—	—	875 (s,a) 885 (m,a) 900 (s,a)
cis-$[CoEn_2(MPA)Cl](SCN_2)$	3450 (m,l)	3 230 (m, a) 3 195 (m, a)	3 100 (m, l)	1 580 (m, a)	1 055 (m, a)	—	1960 (p,a) ν_{CN} 960 (p,a) ν_{CS} (CNS ionic)	865 (s,a) 890 (m,a) 915 (s,a)
cis-$[CoEn_2(MPA)](NO_3)_3$	3310 (m,l)	3 260 (m, a) 3 195 (m, a)	3 080 (m, l)	1 578 (m, a)	1 040 (m, a)	1380 (p,a)ν_1 830 (m,a)ν_2 (NO_3 ionic)	—	—
cis-$[CoEn_2(MPA)](SCN)_3$	3340 (m,l)	3 250 (m, a) 3 195 (m, a)	3 100 (m, l)	1 585 (m, a)	1 050 (m, a)	—	1960 (p,a) ν_{CN} 960 (p,a) ν_{CS} (CNS ionic)	
cis-$[CoEn_2(MPA-H)](NO_3)_2 \cdot H_2O$	bandă apă cristalizare	3 220 (m, a) 3 190 (m, a)	3 110 (m, l)	benzi apă cristalizare	1 040 (m, a)	1380 (p,a) ν_1 830 (m,a) ν_2 (NO_3 ionic)	—	
cis-$[CoEn_2(MPA-H)]I_2 \cdot H_2O$	bandă apă cristalizare	3 250 (m, a) 3 190 (m, a)	3 100 (m, l)	benzi apă cristalizare	1 040 (m, a)	—	—	

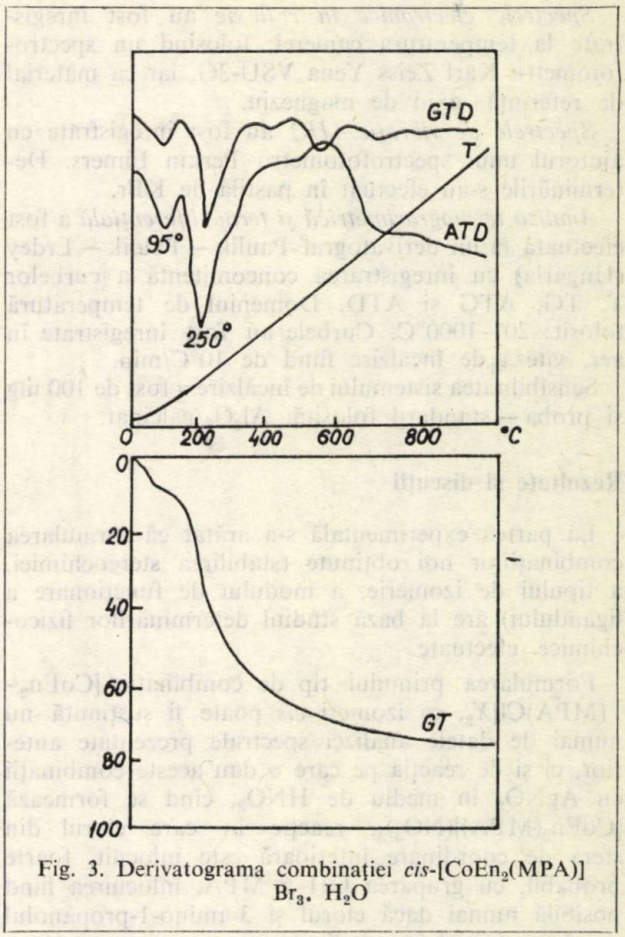


Fig. 3. Derivatograma combinației *cis*-$[CoEn_2(MPA)]Br_3 \cdot H_2O$

VI. *Analiza termică*

Pentru a se obține informații referitoare la stabilitatea termică a unora dintre combinațiile complexe studiate, a fost efectuată analiza termogravimetrică și termodiferențială a acestora.

Datele obținute au fost folosite, de asemenea, pentru elucidarea structurilor propuse și, în special, pentru stabilirea naturii apei care intră în compoziția combinațiilor formulate *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3 \cdot nH_2O$ și *cis*-$[CoEn_2(MPA-H)]X_2 \cdot H_2O$.

Astfel, derivatograma combinației *cis*-$[CoEn_2(MPA)]Br_3 \cdot H_2O$, redată în figura 3, prezintă două endoefecte distincte, și anume:

— un endoefect la 95°C, însoțit de o pierdere în grame de 3,30% (teoretic 3,51) ce corespunde eliminării unei molecule de apă, foarte probabil apă de cristalizare.

— un endofect la 250°C care se datorește foarte probabil descompunerii totale a combinației complexe.

Tehnici de lucru

Măsurători de conductivitate electrică moleculară au fost efectuate la un cronductometru Radelkis (Ungaria), cu constanta celulei $k = 0{,}92$. S-au folosit soluții 10^{-3}M în DMF, la o temperatură de 25°C.

Atribuirea tipului de electrolit s-a făcut pe baza indicațiilor existente în literatură referitoare la metodele de derminare a tipului de electrolit în soluții de dimetilformamidă [27].

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate la temperatura camerei, folosind un spectrofotometru Karl Zeiss Yena VSU-2G, iar ca material de referinţă, oxid de magneziu.

Spectrele de vibraţie (IR) au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmers. Determinările s-au efectuat în pastilă de KBr.

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a fost efectuată la un derivatograf Paulik — Paulik — Erdey (Ungaria) cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG, ATG şi ATD. Domeniul de temperatură folosit: 20—1000°C. Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire fiind de 10°C/min.

Sensibilitatea sistemului de încălzire a fost de 100 mg şi proba — standard folosită, Al_2O_3 calcinat.

Rezultate şi discuţii

La partea experimentală s-a arătat că formularea combinaţiilor noi obţinute (stabilirea stereochimiei, a tipului de izomerie, a modului de funcţionare a ligandului) are la bază studiul determinărilor fizico-chimice efectuate.

Formularea primului tip de combinaţii, $[CoEn_2 \cdot (MPA)Cl]X_2$, ca izomeri *cis* poate fi susţinută nu numai de datele analizei spectrale prezentate anterior, ci şi de reacţia pe care o dau aceste combinaţii cu $AgNO_3$ în mediu de HNO_3, cînd se formează $[CoEn_2(MPA)](NO_3)_3$, reacţie în care clorul din sfera de coordinare interioară este înlocuit, foarte probabil, cu gruparea OH a MPA, înlocuirea fiind posibilă numai dacă clorul şi 3-amino-1-propanolul se găsesc iniţial în poziţie *cis*.

Formularea dată combinaţiilor de tipul II, *cis*-$[CoEn_2(MPA)]X_3 \cdot nH_2O$, ar putea fi în dezacord cu faptul că, aşa cum se arată în literatura de specialitate, la încălzirea soluţiilor apoase ale combinaţiilor $[CoEn_2Amin.Cl]^{2+}$ are loc formarea unor acvocomplecşi relativ stabili, de tipul $[CoEn_2Amin.(H_2O)]^{3+}$.

Cu toate acestea, combinaţiile obţinute nu conţin apă în sfera interioară de coordinare (datele analizei termogravimetrice pledează pentru formularea acestor combinaţii cu apă de cristalizare). De asemenea, studiul cineticii reacţiei de închidere a ciclului 3-amino-1-propanolului într-o combinaţie de tipul *cis*-$[CoEn_2(MPA)(H_2O)]^{3+}$, cu formarea *cis*-$[CoEn_2(MPA)]^{3+}$, efectuat într-o lucrare anterioară indică stabilitatea mult mai ridicată a acestui ultim complex, în comparaţie cu aceea a acvocomplexului.

În sprijinul formulării combinaţiilor de tipul III, *cis*-$[CoEn_2(MPA-H)]X_2 \cdot H_2O$, cu aminoalcoolul deprotonat stau rezultatele obţinute [10] la titrarea *p*H-potenţiometrică a soluţiei acide de $[CoEn_2(MPA)] \cdot (NO_3)_3$ cu o soluţie de bază, titrare care a permis să se arate, că, la formarea acestor combinaţii, din cationul complex se desprinde un proton, foarte probabil aparţinînd, grupării OH a aminoalcoolului. Studiul datelor spectrale în IR şi al datelor analizei termogravimetrice, prezentat mai înainte, susţine, de asemenea, formularea dată.

Bibliografie

1. ARZAMANSKOVA, L. N. şi PURMAL, A. P., Zhur. Fiz. Khim., **45**, 1971, p. 185.
2. KORPUSOVA, R. D. şi NIKOLAEV, L. A., Kinetika i Kataliz, 1960, p. 244.
3. WHITNER, T. C., US., 2, febr. 7, 1956, p. 975.
4. BREZEANU, M. şi JITARU, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 2 039.
5. BREZEANU, M. şi JITARU, I., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 371.
6. JITARU, I. şi BREZEANU, M. Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 559.
7. BREZEANU, M. şi JITARU, I., Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 909.
8. KIRSON, B., şi BARSILY, L., Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1926.
9. OJIMA, H. şi SONC, K., Z. Anorg. Chem., **309**, 1961, p. 110.
10. JITARU, I., DINCULESCU, M. şi BICHER, M. Buletin IPB, sub tipar.
11. MACAROVICI, C., Chimie analitică cantitativă — Gravimetrie, 1959, p. 160.
12. ALBERT, F. şi GREFF, C., Analiza chimică organică, 1962, p. 88.
13. ABLOV, A. V. şi FILLIPOV, M. F., Zh. Neorg. Khim., **2**, 1957, p. 42.
14. PANASIUC, V. D. şi REITER, L. G. Zh. Neorg. Khim., 12, 1967, p. 2 434
15. LEVER, A. B. P., Inorganic Electronic Spectroscopy, New York, 1968, p. 205, p. 309.
16. BASOLO, F., BALLHAUSEN, C. J. şi BJERRUM, J., J. Acta Chem. Scand. 9, 1955, p. 810.
17. BREZEANU, M. şi SPACU, P. Chimia Combinaţiilor Complexe, 1974, p. 156.
18. BELLAMY, L. J. Infrared Spectra of Complex Compounds. New York. 1958, p. 108.
19. GORDON, G., BIRDWHISTELL, R. K., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959. p. 3567.
20. NAKAMOTO, K., J. Amer. Soc., **78**, 1956, p. 1 347.
21. NAKAMOTO, K., Inorganic Chem., **4**., 1966, p. 804.
22. NAKAMOTO, K., „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", London, New York, 1963, p. 161.
23. CURTIS, N. F., Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 1958, p. 303.
24. CURTIS, N. F., J. Chem. Soc., 1968, p. 1 579.
25. CHAN, S. C. şi POON, C. K., J. Chem. Soc., 1966, p. 147.
26. QUAGLIANO, J., FUJITA, J., PHILLIPS, D. J. şi TYREE, S. Y., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3 370.
27. JITARU, I., DINCULESCU, M., şi IONESCU, I. Bulletin IPB, sub tipar.

Intrat în redacţie: 15. XI. 1980

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A FERITEI DE BARIU
BREVET R.S.R. Nr. 71 644

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a feritei de bariu.

Conform invenţiei se supun dizolvării o sare de fier trivalent şi o sare de bariu bivalent, în raport 2 : 1, $Fe^{3+} : Ba^{2+}$, apoi soluţia se tratează cu HCOOH, în raport de 1 : 3 şi respectiv 1 : 2, $Fe^{3+} : HCOO^-$ şi respectiv $Ba^{2+} : HCOO^-$. Amestecul se lasă pe baia de nisip, apoi se tratează cu soluţie de NH_4OH, pînă la un *p*H cuprins între 3 şi 7, separîndu-se un precipitat roşu-brun, care se filtrează se spală şi se supune calcinării, la temperatura de 950°C timp de 60 minute.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţin compuşi cu compoziţie stoichiometrică bine definită şi reproductibilă, caracteristică, de o deosebită importanţă pentru sistemele oxidice;

— formarea feritei de bariu are loc la temperaturi mult inferioare celor necesare sintetizării amestecurilor mecanice;

— necesită o durată de încălzire foarte redusă faţă de procedeele existente.

Dosar OSIM nr: 92201
Data înregistrării: 24.11.1977
Data publicării: 30.09.1980
Int. Cl²: Hol F 1/11
Titular: Întreprinderea de ferite-Urziceni.

AUREL BÂLDEA
DAMIAN AXENTE
MIHAI ABRUDEAN
MIRCEA LEUCĂ

Determinarea capacității dinamice de adsorbție a apei pentru sitele moleculare

C.Z. 661.183.6

Sînt prezentate capacitățile dinamice de adsorbție a apei pe site moleculare produse în România. Aceste capacități au fost determinate la temperatura de 20°C și presiunea atmosferică, pe o instalație pilot de laborator, prevăzută cu un turn de adsorbție cu o capacitate de 280 l. Rezultatele indică utilizarea sitelor moleculare de tip 5 A și 13 X produse la « Combinatul de produse sodice», Govora, pentru uscarea avansată a aerului în instalații industriale.

The water adsorption capacities of Romanian molecular sieves, measured in flow conditions, are reported. The adsorption capacities were determined for 20°C and atmospheric pressure in a laboratory pilot plant with an adsorption tower of 280 l capacity. The experimental results showed the utilization of molecular sieves 5A and 13X, for advanced air drying in industrial plants.

Представлены динамические способности адсорбции воды для молекулярных сит отечественного производства. Эти способности определялись при температуре 20°C и атмосферном давлении на лабораторной пилотной установке, включающей адсорбционную башню емкости 280 л. Полученные результаты указывают на возможность использования молекулярных сит типа 5A и 13X, производимых на Содовом Комбинате Говора для глубокой сушки промышленного воздуха.

De cele mai multe ori sînt prezentate numai date asupra capacității statice de adsorbție a apei, pentru diferite site moleculare, cu toate că, pentru proiectarea unor circuite de uscare a aerului și a altor gaze, este necesar să se cunoască capacitățile dinamice de adsorbție a apei [1, 2, 3].

În această lucrare se prezintă o instalație pentru determinarea capacității de adsorbție a apei în regim dinamic, precum și datele obținute pentru diferite tipuri de site moleculare.

Partea experimentală

În figura 1 este prezentată schematic instalația pentru determinarea capacității de adsorbție dinamică a apei pentru site moleculare, care cuprinde următoarele subansambluri principale: hota pentru admisia aerului *1*, turnul de adsorbție cu sită moleculară *2*, schimbătorul de căldură cu aripioare *3*, încălzitorul electric *4*, ventilatorul centrifugal *5*, debitmetrul *6* și rezervorul de colectare *7*.

Turnul de adsorbție cu sită moleculară, confecționat din oțel inoxidabil ($\varnothing = 600$ mm, înălțime între cei doi suporți pentru sita moleculară 1 000 mm), are o capacitate de 280 l. Prin umplere parțială, se pot realiza înălțimi variabile ale patului de adsorbant. Turnul de adsorbție este prevăzut cu două termocupluri Pt—PtRh (*13*) pentru măsurarea temperaturii în patul adsorbant, așezate astfel: la intrarea în turn, 50 mm deasupra suportului perforat pentru sită moleculară, și la ieșirea din patul de sită moleculară (fig. 1).

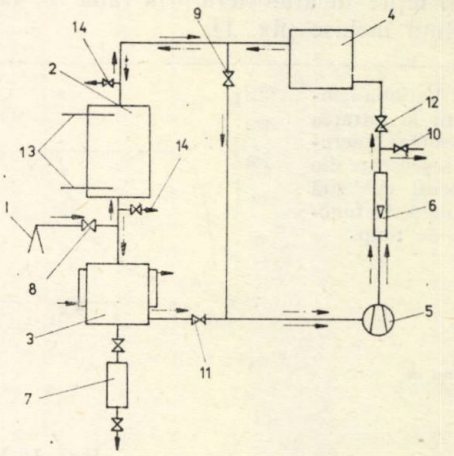


Fig. 1. Schema instalației pentru determinarea capacității dinamice de absorbție a apei pentru sitele moleculare:

1 — hotă; *2* — turn de adsorbție; *3* — schimbător de căldură; *4* — încălzitor electric; *5* — ventilator centrifugal; *6* — debitmetru; *7* — vas colector; *8—12* — vane închis-deschis; *13* — termocupluri; *14* — prize pentru măsurarea punctului de rouă; ← circuitul de adsorbție; ←·— circuitul de regenerare.

Chim. AUREL BÂLDEA, dr. chim. DAMIAN AXENTE, ing. MIHAI ABRUDEAN, ing. MIRCEA LEUCĂ, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca.

Schimbătorul de căldură *3* (cu rol de condensator) confecționat din oțel inoxidabil este prevăzut cu un circuit interior de răcire din țevi cu aripioare, dispuse pe cinci niveluri, cu o suprafață totală de schimb de 24 m², difuzorul pentru intrarea aerului și un sistem de șicane, care are rolul de a preveni antrenarea picăturilor de apă spre ventilatorul centrifugal. Baza schimbătorului de căldură este astfel construită încît să permită colectarea apei condensate într-un rezervor colector *7*. Există posibilitatea măsurării temperaturii la intrare și la ieșirea apei de răcire din schimbătorul de căldură, precum și a temperaturii aerului.

Încălzitorul electric *4*, din oțel inoxidabil, cu o putere instalată de 24 kW, dispune de cinci trepte de putere, cu valorile: 6; 6; 6; 3; 3 kW, ultima fiind alimentată printr-un autotransformator. Cele 16 elemente încălzitoare (cu rezistență electrică), de 1,5 kW fiecare, sînt montate în teci de protecție din oțel inoxidabil, placa de borne pentru alimentare cu curent de 220 V și 50 Hz fiind dispusă în partea superioară a încălzitorului.

Ventilatorul centrifugal *5* poate realiza debite în demeniul a 100—1000 m³/h, prin modificarea corespunzătoare a secțiunii de refulare. Debitmetrul (*6*) pentru aer are un domeniu de măsură de la 100 la 1000 m³/h.

Instalația mai cuprinde vanele *8—11* pentru comutarea circuitelor de adsorbție și regenerare și tubulatura, executată din tablă zincată.

Instalația este prevăzută cu prize *14*, pentru măsurarea punctului de rouă la intrarea și ieșirea din turnul de adsorbție.

Măsurarea punctului de rouă s-a efectuat cu ajutorul a două umidimetre: unul de construcție proprie și altul de tip Du Pont, cu cristale de cuarț.

Legăturile dintre subansamblurile instalației cu fost astfel concepute încît să se poată realiza ambele faze ale procesului (adsorbția și regenerarea) numai prin schimbarea circuitelor cu ajutorul vanelor. Circuitul de adsorbție, are următorul traiect: hotă, vana *8*, turn de adsorbție, vana *9*, ventilator, debitmetru și ieșire în atmosferă prin vana *10*, vanele *11* și *12* fiind închise (fig. 1).

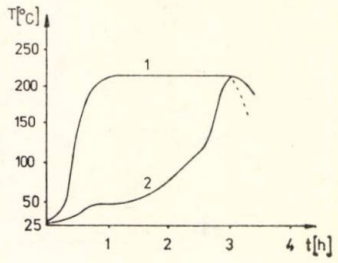


Fig. 2. Variația temperaturii la intrarea *1* și ieșirea *2* aerului de regenerare din adsorberul cu sită moleculară, în funcție de timp.

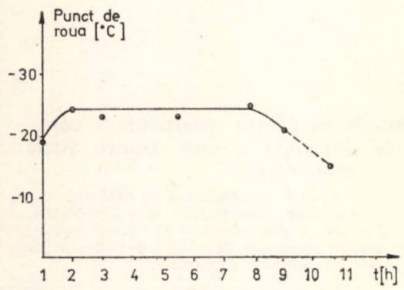


Fig. 3. Variația în timp a punctului de rouă al aerului la ieșirea din adsorberul cu sită moleculară tip 5A Govora (experiența nr. 8, tabelul 1).

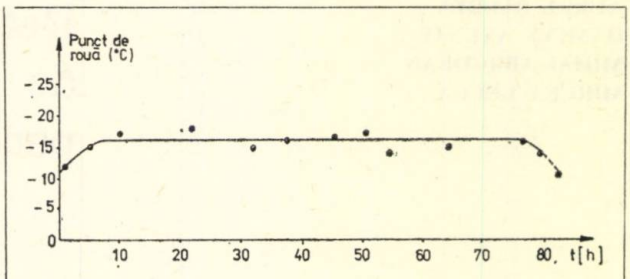


Fig. 4. Variația în timp a punctului de rouă al aerului la ieșirea din adsorberul cu sita moleculară tip 5 A Grace (experiența nr. 7, tabelul 2).

Regenerarea se face în circuit închis, incluzînd: ventilator, debitmetru, vana *12*, încălzitor electric, turn de adsorbție, schimbător de căldură, vana *11*; vanele *8*, *9*, *10* fiind închise.

Rezultate și discuții

S-au determinat capacitățile dinamice de adsorbție pentru mai multe tipuri de sită moleculară: 5 A, produs al Combinatului de produse sodice, Govora, (cîrnăciori de 4—5 mm diametru și 10—20 mm lungime) 5 A, produs al firmei americane W. R. Grace (sfere de 3 mm diametru), 4 A, produsul Uzinelor chimice-Dudești (cîrnăciori de 2 mm diametru și 10—20 mm lungime), 13 X, produs al Combinatului de produse sodice, Govora (cîrnăciori de 3 mm diametru și 10—20 mm lungime).

În turnul de adsorbție au fost introduse pe rînd următoarele cantități de sită moleculară uscată: 117 kg tip 5 A Govora, 147 kg tip 5 A Grace, 148 kg tip 4 A Dudești și 85 kg tip 13 X Govora, rezultatele măsurătorilor fiind prezentate în tabelele 1—4.

Pentru fiecare tip de sită moleculară s-a determinat capacitatea dinamică de adsorbție a apei la temperatura camerei și la presiune atmosferică, pentru diferite viteze ale aerului în stratul adsorbant, la diferite temperaturi de regenerare a sitei moleculare; s-au efectuat determinări pentru aer cu punct de rouă ridicat ($> 0°C$) și coborît ($< 0°C$), debitul aerului de regenerare fiind același pentru toate experiențele: 270 m³/h.

Pentru determinarea capacității dinamice de adsorbție se procedează inițial la regenerarea stratului adsorbant cu aer cald în circuit închis, pînă cînd temperatura de la ieșirea din turnul de adsorbție este egală cu temperatura de la intrare. În figura 2 este prezentată variația temperaturii stratului de sită moleculară în timpul regenerării, la intrarea în turnul de adsorbție (curba *1*) și la ieșire din el (curba *2*). Se oprește apoi încălzirea și ventilatorul și se așteaptă ca turnul de adsorbție să ajungă la temperatura camerei.

Se modifică circuitele astfel încît să se poată efectua faza de adsorbție, vehiculînd prin turnul de adsorbție aer cu un debit cunoscut. Experiențele de adsorbție efectuate la punct de rouă ridicat ($+ 11°C$; $+ 18°C$) s-au realizat prin debitare de vapori de apă în zona hotei *1* (fig. 2).

Se măsoară punctul de rouă la intrarea și ieșirea din stratul adsorbant și se continuă adsorbția pînă cînd punctul de rouă al aerului la ieșirea din stratul

Tabelul 1

SITĂ MOLECULARĂ TIP 5 A GOVORA

Nr. exp.	Debit aer adsorbție, m³/h	Viteza în strat, m/s	Timp de adsorbție, h	Punct de rouă în regim		Temperatura de regenerare, °C	Capacitatea de adsorbție, g H_2O/100 g sită uscată
				intrare, °C	ieșire, °C		
1	100	0,1	23,75	+11	−29	200	10,8
2	200	0,2	11	+12,5	−25	200	11,15
3	300	0,3	16,5	+ 3	−25	200	11,05
4	600	0,6	7,75	+ 2	−20	200	10,2
5	200	0,2	46,5	−11	−35	200	8,2
6	600	0,6	25	−22	−60	200	7,49
7	100	0,1	23	+ 7	−26	150	8,46
8	200	0,2	11	+ 7	−24	150	7,54
9	300	0,3	12,5	+ 5	−26	150	9,06
10	600	0,6	9	− 6	−34	150	8,71
11	200	0,2	78	−19	−33	150	5,94
12	300	0,3	75	−25	−33	150	5,64
13	600	0,6	56	−35	−42	150	5,81

Tabelul 2

SITĂ MOLECULARĂ TIP 5 A GRACE

Nr. exp.	Debit aer adsorbție, m³/h	Viteza în strat, m/s	Timp de adsorbție, h	Punct de rouă în regim		Temperatura de regenerare, °C	Capacitatea de adsorbție, g H_2O/100 g sită uscată
				intrare, °C	ieșire, °C		
1	300	0,3	17,5	+11	−20	200	11,0
2	600	0,6	7	+11	−11	200	11,8
3	200	0,2	27,5	+17	−13	200	11,6
4	100	0,1	31	+16	−12	200	11,7
5	300	0,3	46	− 4	−22	200	11,1
6	600	0,6	56,5	−12	−18	200	10,7
7	100	0,1	84,75	+ 1	−16	200	10,4
8	650	0,65	5,25	+16	− 8	150	7,45
9	300	0,3	9,25	+18	− 2	150	8,5
10	600	0,6	28	−10	−16	150	6,4
11	200	0,2	36	− 8	−26	150	6,9

adsorbant crește peste valoarea corespunzătoare palierului stabilit în regim staționar de adsorbție.

În figura 3 și 4 este prezentată variația în timp a punctului de rouă, determinat la ieșirea din turnul de adsorbție în cursul experienței 7 (tabelul 2).

Intervalul de timp necesar intrării îm regim sta-

Tabelul 3

SITĂ MOLECULARĂ 4 A DUDEŞTI

Nr. exp.	Debit aer adsorbţie, m³/h	Viteza în strat, m/s	Timp de adsorbţie, h	Punct de rouă în regim		Temperatura de regenerare, °C	Capacitatea de adsorbţie, g H_2O/100 g sită uscată
				intrare, °C	ieşire, °C		
1	300	0,3	9	+ 9,5	−22	200	7,0
2	640	0,64	5	+ 3	−18	150	5,1
3	300	0,3	23	− 8	−14	150	4,25
4	640	0,64	17	−12	−15	150	4,47
5	200	0,2	16,6	+ 1	−11	150	3,96

Tabelul 4

SITĂ MOLECULARĂ TIP 13 X GOVORA

Nr. exp.	Debit aer adsorbţie, m³/h	Viteza în strat, m/s	Timp de adsorbţie, h	Punct de rouă în regim		Temperatura de regenerare, °C	Capacitatea de adsorbţie, g H_2O/100 g sită uscată
				intrare, °C	ieşire, °C		
1	200	0,2	12	+11	−19	230	9,7
2	200	0,2	9	+14	−20	230	12,7
3	200	0,2	23	+ 1	−19	230	8,9
4	200	0,2	7	+14,5	−14	150	9,4
5	200	0,2	24	− 8	−33	230	6,3

ţionar de adsorbţie (palierul din figurile 3 şi 4), cît şi cel corespunzător ieşirii din regim staţionar (terminarea adsorbţiei) fiind relativ scurt, nu introduce erori mai mari de 5% în determinarea capacităţii dinamice de adsorbţie a apei pe sită moleculară.

Din tabelele 1—4 se observă diferenţe importante (20—30%) între capacităţile dinamice de adsorbţie a apei ale sitelor moleculare pentru regenerare la 200, 230, respectiv 150°C.

Pentru sitele moleculare tip 5 A Govora şi 5 A Grace nu se constată o variaţie semnificativă a capacităţii dinamice de adsorbţie cu debitul aerului vehiculat (100—600 m³/h), respectiv cu viteza în stratul adsorbant (0,1—0,6 m/s) (tabelele 1, 2).

Capacitatea dinamică de adsorbţie a apei, scade cu punctul de rouă al aerului la intrarea în stratul adsorbant pentru toate tipurile de sită moleculară studiate, indiferent de temperatura de regenerare.

Capacitatea dinamică de adsorbţie a apei pentru sita moleculară tip 4 A Dudeşti este inferioară celorlalte tipuri de sită moleculară luate în studiu.

Capacitatea dinamică de adsorbţie a apei pentru sita moleculară tip 5 A Grace (tabelul 2) este practic egală cu cea determinată pentru sita moleculară tip 5 A Govora (tabelul 1) pentru adsorbţie de aer cu punct de rouă ridicat. În cazul absorbţiei aerului cu punct de rouă scăzut, sita moleculară tip 5 A Grace are o capacitate de adsorbţie superioară sitelor moleculare tip 5 A Govora şi 13 X Govora.

Punctul de rouă al aerului ce părăseşte stratul adsorbant, pentru aceleaşi condiţii experimentale, pentru sitele moleculare tip 5 A, Grace şi 13 X Govora, este inferior celui realizat cu sită moleculară tip 5 A Govora (tabelele 1, 2, 4).

Concluzii

Capacităţile dinamice de adsorbţie determinate pentru sitele moleculare tip 5 A Govora şi 13 X Govora indică utilizarea lor pentru uscarea avansată a aerului în instalaţii industriale, ele prezentînd caracteristici similare celor din import.

Aceste date contribuie la calculele de dimensionare şi proiectare a turnurilor de adsorbţie cu sită moleculară, necesare acestor instalaţii.

Bibliografie

1. POLIHRONIADE, Al. „Absorbţia, Adsorbţia" Ed. tehnică, Bucureşti, 1967, p. 261.
2. SOKOLOV, V. A., TOROCESNIKOV, N. S. KELŢEV, N. V. „Site moleculare", Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 46.
3. HERSH, C. K. „Molecular Sieves" Reinhold Publ. Co. London, 1961, p. 11..

Intrat în redacţie: 10. XII. 1980

MIHAIL STRĂJESCU
MARIA VOLOŞNIC
SEVER JELERIU
FLORIN MĂRGINEANU
VIORICA COSMA
ROZALIA OLOSU
GABRUŞ RADU

Descompunerea termică a clorurii de amoniu pe mase de contact

C. Z. 661.521.66.092

Prin reacţia în fază solidă dintre clorura de amoniu şi oxidul de magneziu se realizează o descompunere, în amoniac şi acid clorhidric de pînă la 90%. Randamentul creşte cu creşterea raportului molar MgO : NH_4Cl, temperaturii, timpului de reacţie şi cu adaosul de carbonat de sodiu. Datorită sublimării parţiale a clorurii de amoniu, disocierea nu poate fi realizată integral.

By the reaction in solid phase of ammonium chloride with magnesium oxide it is achieved a decomposition in ammonia and hydrochloric acid up to 90%. The yield increases with the increase of MgO:NH_4Cl molar ratio, temperature, reaction time and with the addition of sodium carbonate as well. Due to the partial sublimation of ammonium chloride, the dissociation may not be entirely achieved.

В реакции в твердой фазе между хлористым аммонием и окисью магния образуются аммиак и хлористый водород с выходом до 90%. Выход возрастает по мере увеличения молярного соотношения MgO :NH_4Cl, роста температуры, продолжительности реакции и добавки углекислого натрия. Благодаря частичной сублимации хлористого аммония диссоциация происходит неполностью.

În literatura de specialitate sînt prezentate o serie de procedee practice de descompunere a clorurii de amoniu, precum şi unele aspecte teoretice legate de această problemă. O clasificare a procedeelor ar include două grupe, corespunzător stărilor de soluţie apoasă sau de topitură şi, respectiv, de substanţă solidă ale clorurii de amoniu. Din prima categorie fac parte metodele care utilizează soluţii sau suspensii apoase alcaline de NaOH [1, 2], $NH_4H_2PO_4$ [3], $Ca(OH)_2$ (lapte de var) [4, 41, 42], $Mg(OH)_2$ (lapte magnezitic) [5], MgO·CaO hidratat (lapte dolomitic) [6, 7], CaS [8], BaS [9], Na_2S [10], serpentine [11], Na_2CO_3 [12], nitriţi alcalini [13], Na_3BO_3 [14] şi $Na_2B_4O_7$ [15], rezultînd NH_3 şi cloruri alcaline sau alcalino-pămîntoase. Tot aici poate fi inclusă şi electroliza soluţiilor apoase [16] sau a topiturilor [17] de NH_4Cl, cu producerea NH_3 şi Cl_2. Din a doua grupă fac parte procedeele în care descompunerea clorurii de amoniu decurge termic, pe următoarele mase de contact: (*a*) FeO activat cu KCl, Cu, Cd sau pămînturi rare cu suport de $FeCl_3$ sau SiO_2, la 350—550°C [17—26, 43]; (*b*) MnO, la temepraturi de 350—750°C [27]; (*c*) cloruri de Cu, Cr sau Co în starea de valenţă inferioară, la 250—450°C [28]; (*d*) MgO, la 250—700°C [29]; (*e*) Al_2O_3 promotat, în prezenţa alcoolilor, la 410°C, şi 50 at [30]; (*f*) amestec de $NaHSO_4$ şi $(NH_4)_2SO_4$, cu un terci de clorură de amoniu în lichide organice inerte chimic şi termic, ca mono- şi triclorbenzenul, la 500°C [15, 31—37]; (*g*) MgO, în prezenţa vaporilor de apă, la 200—450°C [38—40] şi (*h*) $ZnCl_2$, la 450—550°C. În cazurile *a*, *b*, *c* şi *d* rezultă NH_3 şi Cl_2, iar în cazurile *e*, *f*, *g* şi *h* rezultă NH_3 şi HCl, umed sau uscat.

Aplicarea industrială a acestor procedee, în special pentru cantităţi de clorură de amoniu, în stare solidă sau sub formă de soluţii apoase, de ordinul zecilor de t/h, întîmpină dificultăţi serioase, uneori de nedepăşit şi prezintă aspecte dintre cele mai contradictorii. Astfel, folosirea unor reactanţi relativ ieftini şi accesibili, de felul hidroxizilor alcalino-pămîntoşi, duce la cantităţi mari de cloruri poluante, foarte solubile în apă şi care nu pot fi stocate sau utilizate direct decît într-o mică măsură. Masele de contact sînt scumpe, implică tehnologii complicate şi ridică probleme de coroziune deosebite. Metodele electrolitice necesită celule cu catode de titan perforat, consumuri energetice mari şi prezintă un mare grad de periculozitate, datorită posibilităţii de formare a triclorurii de azot, NCl_3, extrem de explozive. În general, se poate spune că, dacă faza de eliberare a amoniacului nu presupune probleme deosebite, faza următoare, de eliberare a clorului sub formă de clor ionic sau molecular, este foarte dificilă, deoarece implică realizarea unor instalaţii deosebit de complexe, confecţionate din materiale deficitare, cum este titanul, consumuri mari de energie, acţiunea extrem de corosivă a amestecurilor gazoase de clor, acid clorhidric, vapori de apă, oxigen şi altele, la tempera-

Dr. ing. MIHAIL STRĂJESCU, chim. MARIA VOLOŞNIC, ing. SEVER JELERIU, dr. chim. FLORIN MĂRGINEANU, chim. VIORICA COSMA, chim. ROZALIA OLOSU şi chim. GABRUŞ RADU, Institutul de chimie, Cluj-Napoca.

turi de pînă la 700—800°C, şi procese fizice, ca antrenările de pulberi, condensările şi sublimările.

Pentru a exemplifica o parte din cele menţionate, în cele ce urmează se va prezenta o experienţă de laborator, de disociere a clorurii de amoniu în stare solidă, în prezenţa clorurii cuproase. În continuare, vor fi prezentate rezultatele încercărilor de laborator, de descompunere termică a clorurii de amoniu în stare solidă, pe mase de contact de oxid de magneziu. Aceste ultime încercări sînt justificate de faptul că un anumit sort de magnezie este suficient de reactivă pentru a realiza deamonizarea eficientă a clorurii de amoniu, iar clorura de magneziu poate fi transformată apoi în oxid de magneziu, care este recirculat la deamonizare, clor gazos sau acid clorhidric.

Partea experimentală

Disocierea termică a clorurii de amoniu, în prezenţa clorurii cuproase

Încercarea experimentală a presupus o desfăşurare a procesului în fază solidă, constituind o variantă a procedeului cunoscut [28], care foloseşte soluţii de clorură de amoniu. În prima fază ar trebui să se obţină combinaţia complexă $2CuCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O$, cristalină, care la 105°C pierde apa şi o parte din NH_3, la 250°C se descompune în NH_3 şi $CuCl_2$, iar la 450°C, în NH_3 şi CuCl, conform următoarelor reacţii:

$$2NH_4Cl + 2CuCl + 1/2O_2 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow \rightarrow 2CuCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O$$

$$2CuCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{105°C} \rightarrow 2CuCl_2 \cdot 2NH_3 + 3NH_3 + 2H_2O$$

$$2CuCl_2 \cdot 2NH_3 \xrightarrow{250°C} 2CuCl_2 + 2NH_3$$

$$2CuCl_2 \xrightarrow{450°C} 2CuCl + Cl_2$$

Procesul de descompunere termică a clorurii de amoniu, cu clorură cuproasă, în fază solidă, este redat în schema 1.

Procesul a fost realizat într-o instalaţie de laborator din cuarţ şi sticlă, reprezentată schematic în figura 1.

Un amestec de 1,048 g NH_4Cl şi 5 g CuCl (raport molar CuCl: $NH_4Cl = 2,5:1$) a fost introdus în reactorul din cuarţ *1*. Reactorul a fost plasat într-un

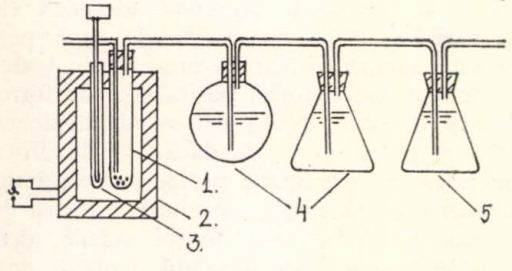
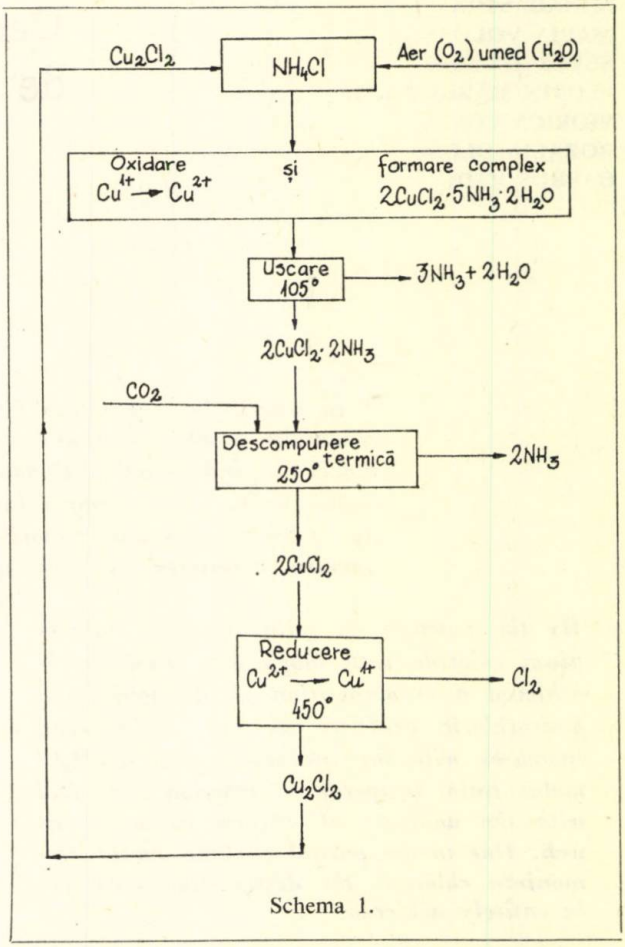


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru disocierea termică a clorurii de amoniu, în fază solidă, pe masă de contact de clorură cuproasă:
1 — reactor; *2* — cuptor; *3* — termocuplu; *4* — vase de captare; *5* — vas de siguranţă.



Schema 1.

cuptor electric tip creuzet *2*, a cărui temperatură a fost reglată cu un autotransformator. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu Pt.PtRh *3* cuplat la un indicator de temperatură adecvat. Gazele degajate au fost trecute prin două vase de captare *4* cu acid sulfuric 0,2N, în exces faţă de amoniacul conţinut în proba din reactor şi printr-un vas de siguranţă racordat la vid, asigurîndu-se astfel vehicularea aerului umidificat prin zona de reacţie din reactorul *1* şi vehicularea produselor de reacţie gazoase prin vasele de captare.

După trecerea aerului umed prin masa de reacţie, timp de o oră, nu s-a constatat o modificare vizibilă a aspectului acesteia. Prin încălzirea probei la 100°C, masa se înnegreşte, iar la 300°C se transformă integral într-o topitură. Temperatura a fost ridicată pînă la 380°C, după care încercarea a trebuit să fie oprită datorită sublimării intense a clorurilor de cupru şi de amoniu şi depunerii lor pe părţile reci ale instalaţiei.

Pe baza acidului consumat s-a tras concluzia că nu s-a degajat amoniac şi că un astfel de procedeu nu este corespunzător pentru descompunerea clorurii de amoniu.

Descompunerea termică a clorurii de amoniu, în prezenţa oxidului de magneziu

Încercările au fost efectuate într-o instalaţie similară cu cea din figura 1, cu deosebirea că, în primele experienţe, vasele de captare au fost umplute, succesiv, cu o soluţie de iodură de potasiu şi apoi de acid sulfuric, pentru a se constata dacă se degajă

clor molecular şi amoniac. Întrucît s-a constatat că, prin acest procedeu, nu se formează clor molecular, ci numai acid clorhidric, încercările ulterioare au urmărit numai captarea amoniacului, în vasele de captare introducîndu-se, ca atare, acid sulfuric 0,2N.

Formarea clorului molecular şi a acidului clorhidric ar fi fost posibilă pe baza considerentelor următoare: reacţia $NH_4Cl\ (s) \rightarrow NH_3 + HCl$ începe la presiune atmosferică şi la 338°C, la o presiune totală de vapori de 1,04 at. Reacţia exotermă $MgO + 2NH_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + H_2O$, începe la peste 200°C şi viteza ei creşte rapid cu temperatura. La 350—550°C şi concentraţia $HCl < 50\%$, se formează $Mg(OCl)_2$, iar la peste 510°C, $MgCl_2$. La 450°C, 96% din MgO este clorurat, iar constanta de echilibru este egală cu 0,431. Reacţia $MgCl_2 + 1/2O_2 \rightarrow MgO + Cl_2$ începe la 300°C. Pentru un grad de oxidare egal cu 1 este necesar un timp mai mare de 75 min.

Pe de altă parte, după descompunerea clorurii de amoniu, pe oxid de magneziu, au loc reacţiile:

$$2NH_4Cl + MgO \xrightarrow[\text{aer, } H_2O \text{ (vapori)}]{> 200°C} MgCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

$$MgCl_2 + H_2O \text{ (vapori)} \xrightarrow{> 450°C} MgO + 2HCl$$

În prima serie de experienţe, clorura de amoniu a fost aşezată la fundul reactorului, iar deasupra, un strat de oxid de magneziu. Amoniacul degajat prin încălzirea reactorului a fost captat în acid sulfuric şi determinat analitic. Datele şi rezultatele încercărilor sînt prezentate în tabelul 1.

În a doua serie de experienţe, reziduul de oxid şi de clorură de magneziu din reactor, rezultat de la descompunerea termică a clorurii de amoniu, într-o experienţă, a fost calcinat la 650°C, timp de 75 min şi reutilizat în experienţa următoare. Datele şi rezultatele experimentale sînt prezentate sumar în tabelul 2.

În încercările *1* şi *2*, oxidul de magneziu a fost aşezat peste clorura de amoniu, iar în încercarea *3*, jumătate din cantitatea de oxid de magneziu a fost amestecată cu clorura de amoniu, iar cealaltă jumătate a fost plasată deasupra amestecului.

Deoarece după 3 ore de încălzire a unui amestec de reactanţi nu au fost obţinute randamente în amoniac captat mai mari de 85% şi întrucît o parte din clorura de amoniu sublimată s-a depus în zona superioară, mai rece, a reactorului, a fost încercată dubla calcinare, pentru a realiza o ameliorare a randamentului în NH_3. În acest scop, un amestec de NH_4Cl şi MgO (raport molar 1 : 1) a fost calcinat 1 h/g NH_4Cl, la 450°C, captîndu-se 78,26% din amoniacul teoretic. După răcire, interiorul reactorului a fost bine răzuit şi peste reziduul din reactor s-a mai adăugat oxid de magneziu (raport molar total $MgO : NH_4Cl = 2 : 1$). După o nouă calcinare timp de 1 1/2 ore, cantitatea de amoniac captat a sporit la 83,76% din cea teoretică. Pe pereţii reactorului şi în reziduu a fost găsită diferenţa de NH_3, sub formă de NH_4Cl.

O experienţă similară, dar în care, în a doua etapă, a fost adăugat echivalentul a 2 moli MgO (raport molar total $MgO : NH_4Cl = 3 : 1$), a dus la obţinerea a 89,77% din cantitatea de amoniac conţinută în probă.

Au fost efectuate şi încercări de descompunere termică a clorurii de amoniu, în prezenţa oxidului de magneziu cu diferite adaosuri, constînd din următoarele:

1. Un amestec de NH_4Cl şi NaCl avînd un strat de MgO deasupra, în raportul molar 1 : 0,5 : 1, a fost introdus în reactor şi încălzit la 450°C, timp de 1 h/g, NH_4Cl. Oxidul de magneziu a fost preparat prin descompunerea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, la 650°C, timp de 75 min. Au fost captate 66,75% din cantitatea de amoniac existentă în proba iniţială.

Tabelul 1

DATELE ŞI REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A CLORURII DE AMONIU, CU OXID DE MAGNEZIU, ÎN STRATURI SUPRAPUSE

Nr. crt.	NH_4Cl în probă, g	Raport molar $MgO : NH_4Cl$	NH_3 captat, g	NH_3 captat, % din total în probă	NH_3 în reziduuri şi sublimat, g	Temperatura maximă de încălzire, °C	Durata încălzirii la temperatura maximă, min	Viteza de disociere a NH_4Cl, % NH_3 min^{-1}
1	2,3423	1:1	0,399	53,41	0,309	500	45	1,186
2	2,2749	1:1	0,540	74,57	0,180	350	180	0,41
3	3,2415	1:1,5	0,473	64,60	0,280	380	150	0,41
4	2,0287	1:1,25	0,550	85,00	0,090	370	240	0,36

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE REFERITOARE LA INFLUENŢA RECIRCULĂRII OXIDULUI DE MAGNEZIU ASUPRA RANDAMENTULUI REACŢIEI DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A CLORURII DE AMONIU

Nr. crt.	NH_4Cl în probă, g	MgO în probă, g	mol MgO / mol NH_4Cl	NH_3 în probă, g	NH_3 captat, g	NH_3 captat, %	Temperatura, °C	Durata încălzirii, min
1	2,4858	3,1329	1,5:1	0,791	0,598	75,60	350—370	150
2	2,0556	3,4280	2:1	0,654	0,558	85,32	350—370	120
3	1,7768	3,3722	2:1	0,565	0,484	55,60	350—370	105

Tabelul 3

REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A NH_4Cl DIN AMESTECURI DE CLORURĂ DE AMONIU ŞI OXID DE MAGNEZIU

Nr. crt.	Raport molar MgO : NH_4Cl, în amestec	MgO în stratul superior, mol/mol NH_4Cl	Raport molar total, MgO/NH_4Cl	Temperatura, °C	Amoniac captat din total NH_3 teoretic, %	Durata încălzirii, min/g NH_4Cl
1	2:1	1:1	3:1	400	74,06	60
2	3:1	1:1	4:1	400	73,68	60
3	2:1	1:1	3:1	500	88,19	105
4	2:1	1:1	3:1	500	86,48	90

2. A fost realizat un amestec de NH_4Cl şi MgO, avînd deasupra un strat de CaO, în raportul molar 1 : 2 : 1. Sistemul a fost încălzit la 400°C, timp de 1 h/g NH_4Cl. Randamentul reacţiei de descompunere a clorurii de amoniu a fost de 75%.

3. Peste un amestec de MgO şi CuCl a fost adăugat NH_4Cl, în raportul molar de 1 : 1 : 1. După 2 ore de încălzire la 350°C, din sistem s-au degajat 36% din cantitatea teoretică de amoniac din proba supusă descompunerii termice.

4. Un amestec de NH_4Cl şi MgO, în raport molar de 1:2, avînd deasupra un amestec de MgO şi Na_2CO_3, în raport de 1 : 0,25 pentru 1 mol NH_4Cl, a fost încălzit la 500°C, timp de 1 h/g NH_4Cl. Au fost captate 92,7% din cantitatea teoretică de amoniac, diferenţa fiind condensată pe pereţii reactorului sub formă de clorură de amoniu sublimată.

Descompunerea termică a clorurii de amoniu din amestecuri de clorură de amoniu şi oxid de magneziu a fost cercetată pe sisteme de amestecuri de NH_4Cl şi MgO, avînd un strat de MgO deasupra. Durata încălzirii a fost de 1 h/g NH_4Cl. Au fost variate temperaturile şi rapoartele molare NH_4Cl : MgO. Datele şi rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 3.

Rezultate şi discuţii

Prin disocierea termică a clorurii de amoniu în prezenţa oxidului de magneziu, se obţin amoniac şi acid clorhidric. Descompunerea începe la o temperatură de 360°C, apropiată celei de sublimare şi disociere în fază gazoasă a clorurii de amoniu, în absenţa altor reactanţi. Creşterea raportului molar MgO : : NH_4Cl la valori mai mari de 2 : 1 duce la mărirea nesemnificativă a randamentului în amoniac degajat. Viteza de disociere a NH_4Cl în NH_3 şi HCl creşte de aproape 3 ori cu creşterea temperaturii, de la 0,36—0,41% NH_3/min, la 350°C, la 1,186% NH_3/min, la 500°C. Pentru o aceeaşi temperatură (de exemplu, 350°C), cantitatea de amoniac rezultată din disociere, creşte cu durata încălzirii (61,6% la 150 min pînă la 85% la 240 min). Descompunerea completă a clorurii de amoniu necesită un timp de reacţie mai mare de 3 ore.

Disocierea clorurii de amoniu este însoţită de străpungerea stratului de oxid de magneziu de către clorura de amoniu sublimată şi depunerea acesteia pe părţile reci ale instalaţiei.

În toate cazurile, reactorul cu probă a fost încălzit timp de 1 h/g NH_4Cl.

Oxidul de magneziu rezultat din descompunerea termică a clorurii de magneziu sau rezidual, dintr-un experiment precedent de disociere a clorurii de amoniu, recalcinat la 650°C, timp de 75 min, îşi menţine nealterată activitatea după mai multe cicluri de utilizare.

Dubla calcinare a unui amestec de clorură de amoniu şi oxid de magneziu nu aduce ameliorări semnificative ale randamentului în amoniac.

În condiţiile experimentale date, chiar la timpi de reacţie mari, nu se reuşeşte o disociere totală a clorurii de amoniu, aceasta rămînînd parţial în reziduu sau, prin sublimarea şi traversarea stratului de reacţie, depunîndu-se după acesta, în zona rece a reactorului.

Adaosurile de carbonat alcalin acţionează favorabil asupra disocierii clorurii de amoniu în prezenţa oxidului de magneziu, mărind cantitatea de amoniac captată la peste 90% din cea existentă în sistemul iniţial de reactanţi.

Concluzii

Prin reacţia în fază solidă dintre NH_4Cl şi MgO se realizează o descompunere a NH_4Cl în NH_3 şi HCl, al cărei cuantum, în anumite condiţii, poate fi mai mare de 90%.

Randamentul reacţiei de descompunere a clorurii de amoniu, pe mase de oxid de magneziu pulverulent, se îmbunătăţeşte paralel cu creşterea raportului molar MgO : NH_4Cl pînă la valori de 2 : 1, după care, practic, rămîne constant, a temperaturii în intervalul 350—500°C, şi a timpului de reacţie, de la 45 la 240 min.

Carbonaţii alcalini, în amestec cu oxid de magneziu, măresc randamentul în amoniac eliberat, comparativ cu cazul utilizării numai a oxidului de magneziu.

În toate cazurile, o parte din clorura de amoniu sublimată traversează stratul de reactanţi şi se depune pe părţile reci ale instalaţiei, de după zona de reacţie.

Nici la temperaturi de reacţie relativ mari (500°C), nici după timpi mari de reacţie (4 ore), şi nici după repetarea reacţiei pe reziduurile aceleiaşi probe, nu se poate obţine o disociere totală a clorurii de amoniu în amoniac şi clor, într-un reactor cu strat fix, de tipul celui descris.

Spre deosebire de metodele termice, de descompunere a clorurii de amoniu pe mase de contact, prezentate în literatura de specialitate, procedeul descris, care foloseşte, ca masă de contact, oxid de magneziu preparat în anumite condiţii, poate prezenta un interes deosebit.

Bibliografie

1. * * * Brevet R. S. Cehoslovacă, nr. 126347, 1968.
2. * * * Brevet R. D. Germană, nr. 82328, 1971.
3. * * * Brevet R. F. Germană, nr. 1217935, 1966.
4. TE-PANG-HOU, Manufacture of soda, Reinhold Pub. Corp. New York, 1942.
5. * * * Brevet Belgia, nr. 44853, 1942.
6. AVERY, I. M. şi EVANS, R. F., Chem. Met. Eng., **52**, nr. 4, 1945, p. 94.
7. * * * Brevet R. S. România, nr. 54833, 1973.
8. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 46545, 1936.
9. GUIZBURG, R. M., KRASIL'NIKOVA, N P. şi DEMIRSKAYA S. S., Trudy Nauch.-Issledovatel. Inst. Osnovoi Khim., **10** 1957, p. 146.
10. JUNKER, H. I., Erdoel Kohle, **15**, 1962, p. 723.
11. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 52981, 1938.
12. LOZINSKI, T. şi BRESESINSKI, S., Kohs Smola Gaz, **11**, nr. 2, 1966, p. 60.
13. * * * Brevet Japonia, nr. 74110148, 1974.
14. * * * Brevet R. F. Germania, nr. 2139924, 1972.
15. * * * Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., **6**, 1926, p. 100
16. BEIDIN, V. K., PUSHKAR, R. G. şi YAKOVENKO, I. V., Khim. Prom. Ukr., (Russ. Ed.), nr. 5, 1966, p. 51.
17. * * * * Brevet Japonia, nr. 7211339, 1968.
18. * * Brevet S.U.A., nr. 2206399, 1940.
19. * * * Brevet Franţa, nr. 85995, 1965.
20. * * * Brevet Franţa, nr. 1349990, 1963.
21. * * * Brevet Franţa, nr. 1348596, 1963.
22. * * * Brevet Franţa, nr. 1353543, 1964.
23. * * * Brevet Franţa, nr. 1395701, 1965.
24. * * * Brevet Franţa, nr. 85995, 1965.
25. * * * Brevet Anglia, nr. 996496, 1966.
26. * * * Chem. Eng. News, **43**, 1965, p. 24.
27. * * * Off. Gazete, 1955, p. 697; C. A. **49**, 15191c.
28. * * * Brevet Anglia, nr. 956598, 1962.
29. MIKHAILOV, F. K. şi KHOMENKO, A. Z., Mezhdunar. Simp. Sots. Stran. Sodovoi Prom., (Mater.), 1969, (Pub. 1971), p. 90.
30. MOGILEVSKII, M. Yu., Izv. Tomsk. Politekhn. Inst., **102**, 1959, p. 95.
31. * * * Brevet S.U.A., nr. 2671713, 1951.
32. * * * Brevet S.U.A., nr. 2787524, 1952.
33. * * * Brevet Anglia, nr. 716754, 1954.
34. * * * Brevet S.U.A. nr. 2671713, 1954; C. A. 49, 5791f.
35. * * * Brevet Anglia, nr. 743295, 1956.
36. * * * Brevet S.U.A., nr. 2735749, 1956.
37. * * * Brevet Anglia, nr. 765357, 1957.
38. * * * Brevet S.U.A., nr. 2823981, 1958.
39. * * * Gmelins Handbuch der Anorg. Chemn. **6**, 1926, p. 14.
40. * * * Brevet Japonia, nr. 3759, 1952.
41. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 704899, 1979.
42. ZOSULYA, A. F., ZUBAKHINA, Z. K., MAKAROVSKAYA, I. I. şi TSURKO, N. G., Khim. Tekhnol. (Kiev), nr. 4, 1979, p. 6—8.
43. * * * Brevet Belgia, nr. 877543, 1979.

Intrat în redacţie: 10. II. 1981

* * *

recenzie

N. IOANESI şi D. MARINESCU: **Depozitarea, transportul şi gestionarea produselor petroliere.** Ed. tehnică, Bucureşti, 1980, 384 pag.

În condiţiile crizei energetice mondiale, agravată şi de epuizarea continuă a rezervelor petroliere, valorificarea superioară a petrolului necesită perfecţionarea continuă a condiţiilor de prelucrare, transport şi depozitare. Depozitarea şi transportul produselor petroliere în condiţii corespunzătoare contribuie la reducerea pierderilor calitative şi cantitative din aceste produse, şi la asigurarea securităţii maxime în sectoarele de activitate respective.

În carte sînt sintetizate lucrările de specialitate, acele elemente teoretice şi practice care se referă strict la depozitarea, transportul şi gestionarea produselor petroliere.

În primele capitole sînt descrise, clasificate şi caracterizate principalele tipuri de ţiţeiuri, inclusiv cele româneşti, procesele de prelucrare a ţiţeiului în scopul obţinerii de combustibili şi uleiuri, de parafină şi cerezină, de bitum şi unsori. Aceste probleme referitoare la ţiţeiuri şi procesele tehnologice de prelucrare a acestora sînt redate foarte sumar, dar cititorii îşi pot face uşor o imagine clară asupra eforturilor ce se depun pentru obţinerea produselor petroliere finite de calitatea corespunzătoare, cerută de diversele utilizări ale acestora.

Sînt prezentate proprietăţile fizico-chimice specifice produselor petroliere, metodele de determinare a acestora, modul de luare şi de pregătire a probelor de produse petroliere pentru analiză. De asemenea sînt descrise condiţiile de calitate, conform normelor STAS, şi domeniile de utilizare a produselor petroliere finite, ca: benzine — carburanţi pentru motoare şi dizolvanţi pentru industrie; petrol şi motorine — combustibil pentru turboreactoare, respectiv pentru motoare Diesel; uleiuri minerale pentru diverse utilizări; gaze petroliere lichefiate şi combustibili lichizi; vaselină şi unsori consistente; parafina şi cerezina, bitumul şi cocsul de petrol.

Capitolele 4 şi 5 se referă la depozitarea, ambalarea şi transportul produselor petroliere. Sînt descrise principalele tipuri de rezervoare, metodele de calibrare a acestora, precum şi modul de amplasare, montare şi curăţire. Sînt prezentate principalele caracteristici ale transportului pe calea ferată în vagoane de mărfuri şi diferite tipuri de vagoane-cisternă, exploatarea vagoanelor-cisternă şi a rampelor de încărcare şi descărcare a acestora. De asemenea, sînt tratate problemele ridicate de transportul produselor petroliere cu mijloacele auto şi prin conducte, principalele sisteme şi staţii de pompare şi sînt redate regulile şi condiţiile ce trebuie respectate pentru ambalarea, depozitarea şi manipularea produselor petroliere în condiţii de securitate.

Următoarele capitole prezintă modul de organizare a reţelei de depozitare şi a staţiilor de produse petroliere, modul de primire, păstrare şi livrare pentru consum a acestor produse, precum şi modul de gestionare corectă în conformitate cu legislaţia în vigoare, inclusiv stabilirea perisabilităţii produselor petroliere. Mai sînt prezentate problemele referitoare la modul de stabilire a calităţii şi cantităţii produselor petroliere se arată metodele de măsurare a stocurilor şi debitelor, cauzele pierderilor şi căile de reducere a acestora, normele de calitate şi standardizare, factorii de creştere a calităţii, de degradare a calităţii şi căile de remediere, controlul tehnic de calitate.

În ultimul capitol lucrarea prezintă măsurile de securitate a muncii şi prevenire a incendiilor, care trebuie respectate în procesul de depozitare şi transport al produselor petroliere, proprietăţile specifice ale acestor produse; sînt indicate operaţiile, locurile periculoase şi cauzele care determină producerea incendiilor la depozitare şi transport, se descriu aparatele şi instalaţiile de stingere a incendiilor.

Cartea conţine suficient material ilustrativ (figuri, tabele şi anexe) şi exemple practice de rezolvare a diverselor probleme, astfel că este uşor accesibilă unui cerc larg de cititori şi utilă tehnicienilor, economiştilor, inginerilor şi celor ce lucrează în unităţile de prelucrare şi de utilizare a produselor petroliere, din unităţile de desfacere şi livrare, din reţeaua PECO, precum şi din reţeaua de consum. De asemenea, lucrarea poate fi utilă şi cadrelor didactice din învăţămîntul superior şi mediu, studenţilor de la facultăţile tehnice şi economice, elevilor din liceele industriale economice şi din şcolile profesionale, precum şi tuturor celor ce doresc să-şi completeze cunoştinţele teoretice şi practice în acest domeniu de activitate.

D. ŞOTCĂ

* * *

MIHAIL CORNESCU
IULIA GEORGESCU

Influența parametrilor procesului de gelifiere internă asupra proprietăților microsferelor de diuranat de amoniu

C.Z. 621.039.4

Microsferele de diuranat de amoniu (DUA), pentru prepararea combustibilului nuclear, au fost obținute prin metoda gelifierii interne. Influența parametrilor (HMTA/U, uree/U, T, C_U) asupra caracteristicilor microsferelor de DUA a fost investigată cu ajutorul microscopiei electronice și determinărilor de densitate, suprafață specifică, conținut de carbon, porozitate deschisă. S-au determinat parametrii optimi pentru prepararea microsferelor de DUA la scară de laborator.

Ammonium diuranate (ADU) microspheres for nuclear fuel were prepared by the internal gelification method. The influence of the parameters (HMTA/U, Urea/U, T, C_U) on the microsphere characteristics was investigated by means of electron microscopy and determinations of density, specific surface area, carbon content and open porosity. This enables optimal parameter choice for laboratory scale preparation of ADU microspheres.

Микросферы диураната аммония (ДУА), применяемого в производстве ядерного топлива, получались методом внутреннего гелеобразования. Влияние параметров (HMTA/U, мочевина/U, T, C_U) на характеристики микросфер ДУА изучалось с помощью электронной микроскопии и определением плотности, удельной поверхности, содержания углерода, открытой пористости. Установлены оптимальные параметры получения микросфер ДУА в лабораторном масштабе.

Combustibilul nuclear ceramic sub formă de microsfere de bioxid de uraniu a fost studiat în multe laboratoare specializate din lume. Dintre metodele chimice cunoscute s-a impus metoda gelifierii interne, datorită simplității și flexibilității conjugate cu caracteristicile foarte bune ale produselor obținute.

Principiul chimic al metodei constă în precipitarea UO_3 hidratat, cu ajutorul amoniacului, dintr-o soluție de azotat de uranil substoichiometric [1]. Descrierea metodei și a fluxului tehnologic se prezintă în lucrarea [2].

Amestecul utilizat pentru obținerea microsferelor de diuranat de amoniu (DUA) se compune dintr-o soluție de azotat de uranil substoichiometric, hexametilentetramină (HMTA) și uree. Amoniacul este generat în soluție, prin descompunerea termică a HMTA. Problema descompunerii HMTA a fost studiată la Nuclear Research Institute, Rez [3]. Căldura de formare a HMTA din amoniac și formaldehidă, în soluție apoasă, este de −49,5 kcal/mol. Temperaturile înalte favorizează reacția de formare a HMTA. Dacă soluția se acidulează, descompunerea poate avea loc rapid chiar la temperatura camerei. Acest lucru se explică prin formarea unui aduct, care are simetrie scăzută și distruge molecula de HMTA. Rolul acidului azotic poate fi preluat de azotatul de uranil și / sau de produsele de hidroliză, care se găsesc în sistemul $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$—HMTA-uree—H_2O. Viteza de apariție a amoniacului determină procesul de gelifiere și, implicit, calitatea microsferelor de DUA.

Un alt component al amestecului este ureea. În soluții acide și la temperaturi ridicate (90—100°C), ureea hidrolizează, punînd în libertate amoniac. Contribuția ureei la generarea de amoniac prin acest mecanism, în condițiile procesului de gelifiere internă, este neglijabilă [4]. Rolul ureei în sistemul menționat este de a complexa ionul uranil la temperaturi joase, protejîndu-l de acțiunea HMTA. La temperaturi ridicate, ureea reacționează cu formaldehida rezultată din descompunerea HMTA, formînd produse de condensare solubile sau insolubile în soluție de hidroxid de amoniu.

Lucrarea urmărește să stabilească influența parametrilor procesului de gelifiere internă, asupra caracteristicilor microsferelor de DUA și să stabilească parametrii optimi de operare.

Ing. MIHAIL CORNESCU, Institutul de reactori nucleari energetici — Pitești.
Prof. dr. chim. IULIA GEORGESCU, Institutul politehic—București. Facultatea de tehnologie chimică.

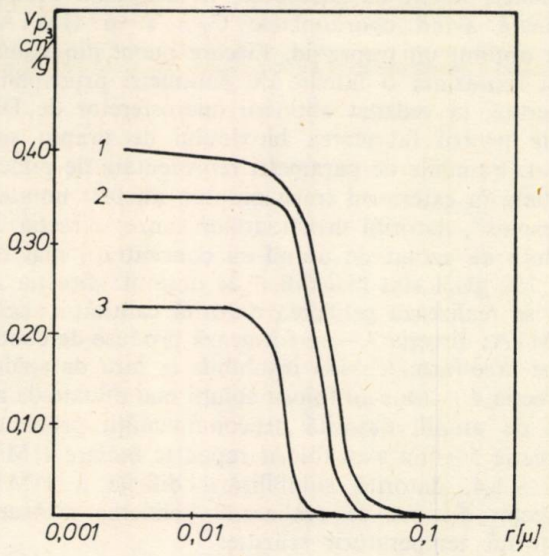


Fig. 1. Distribuția cumulată de porozitate în funcție de raza porilor, pentru HMTA/U = 1,4 T = 70°C
1 — 650 g U/1; *2* — 700 g U/1; *3* — 750 g U/1.

Partea experimentală

Pentru obținerea microsferelor de DUA s-a folosit metoda gelifierii interne. Metoda și instalația sînt prezentate în [2]. S-au efectuat două serii de experimente, urmărind în principal, influența HMTA și a ureei asupra proprietăților microsferelor de DUA.

Seria A de experimente cuprinde variante în care parametrii urmăriți au fost: concentrația de HMTA, temperatura de gelifiere și concentrația de uraniu. S-au folosit rapoartele molare HMTA/U = 1,4; 1,2; 1. Pentru fiecare raport molar, s-au utilizat concentrațiile de uraniu de 550, 600, 650, 700 și 750 gU/1, iar pentru fiecare concentrație de uraniu, s-au folosit temperaturile de 60, 70, 80, 90°C. La acest experiment s-a menținut constant raportul molar uree/U = 1,4.

Seria B de experimente cuprinde variante în care parametrii urmăriți au fost raportul uree/U și temperatura de gelifiere. S-au folosit rapoartele molare uree/U = 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6. Pentru fiecare raport molar s-au utilizat temperaturile de gelifiere de 60, 70, 80 și 90°C. S-au menținut constante: raportul molar HMTA/U = 1,4 și concentrația de uraniu (700 gU/1).

Toate probele din cele două serii au fost spălate, timp de 2,5 h, cu o soluție de hidroxid de amoniu de 10%. Uscarea microsferelor s-a realizat în etuvă, la temperatura de 105°C, timp de 12 h.

Asupra probelor uscate, s-au efectuat determinări de densitate aparentă, suprafață specifică, conținut de carbon și studii de porozimetrie cu mercur și microscopie electronică.

Rezultate și discuții

Pentru varianta HMTA/U = 1, din seria A, materialele obținute au fost slab consolidate și cu tendință de dezagregare. Aceste materiale nu au fost caracterizate, neprezentînd interes din punct de vedere practic.

În figura 1 este prezentată distribuția cumulată de porozitate în funcție de raza porilor, pentru HMTA/U = 1,4 și temperatura de 70°C. Pe măsura creșterii concentrației de uraniu din soluția inițială de azotat de uranil substoichiometric, scade volumul total de porozitate, iar maximul razei porilor se deplasează spre valori mai mici ($3{,}98 \cdot 10^{-2}$ μ pentru 650 gU/1 și $2{,}63 \cdot 10^{-2}$ μ pentru 750 g/U1). Această comportare este normală, întrucît precipitarea ionului uranil se produce uniform în tot volumul picăturii inițiale de lichid. Cu cît concentrația uraniului va fi mai mare, cu atît densitatea de material va crește, iar volumul și raza porilor vor scădea.

Temperatura este un parametru important al procesului de gelifiere, care determină viteza de apariție a amoniacului prin descompunerea HMTA și natura produselor de condensare dintre uree și formaldehidă. La temperatura de 60°C, la toate probele efectuate conform programului experimental a rezultat, după spălare, o soluție tulbure conținînd particule fine de DUA. Microsferele obținute sînt slab consolidate și prezintă suprafețe neregulate. La temperaturile de 90°C (pentru toate concentrațiile de uraniu) și 80°C (pentru 550, 600, 650 gU/1) s-au format produse de condensare insolubile. Microsferele obținute se deteriorează în timpul tratamentelor termice ulterioare.

Probele obținute cu raportul molar HMTA/U = = 1,2 prezintă același sens de variație a volumului total de porozitate și a razei medii a porilor, în funcție de concentrația de uraniu, ca la raportul molar HMTA/U = 1,4 (fig. 2). Se observă, însă, o creștere a volumului total de porozitate și a razei medii a porilor, pentru aceeași concentrație de uraniu, față de raportul molar HMTA/U = 1,4. Variația volumului total de porozitate și a razei medii a porilor, în funcție de concentrația de uraniu, este reprezen-

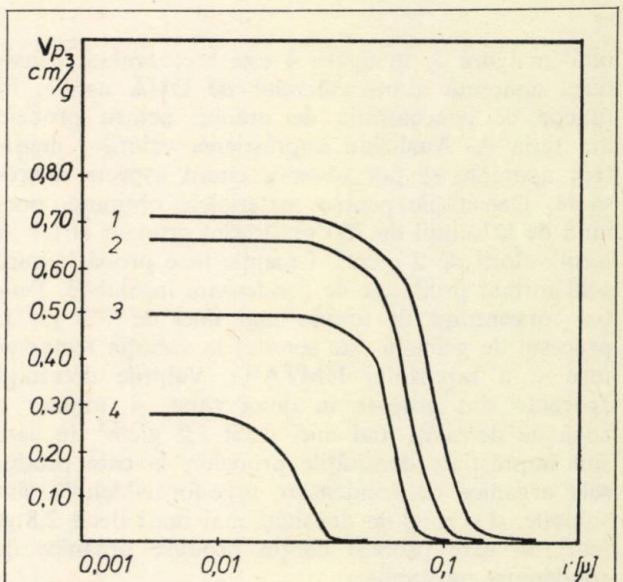


Fig. 2. Distribuția cumulată de porozitate în funcție de raza porilor, pentru HMTA/U = 1,2, T = 70°C:
1 — 600 g U/1; *2* — 650 g U/1; *3* — 700 g U/1; *4* — 750 gU/1

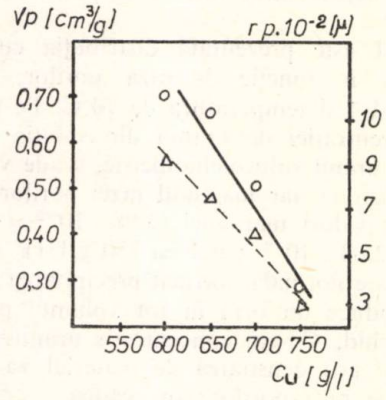


Fig. 3. Volumul şi raza porilor în funcţie de concentraţia de uraniu, pentru HMTA/U = 1,2 şi T = = 70°C:
o—V_p; Δ — r_p.

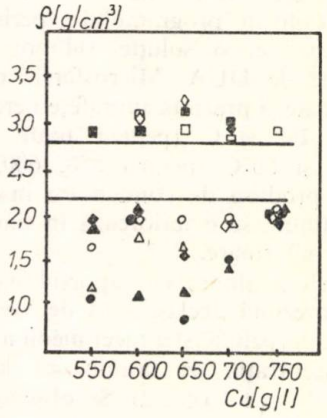


Fig. 4. Variaţia densităţii aparente în funcţie de concentraţia de uraniu, pentru diferite temperaturi şi rapoarte molare HMTA/U:
HMTA/U = 1,4(○—60 °C, △ —70 °C, ◇ —80°C, □ —90°C)
HMTA/U = 1,2 (● — 60°C, ▲ — 70°C, ✦ —80°C, ■ —90°C)

tată în figura 3. În figura 4 este reprezentată densitatea aparentă a microsferelor de DUA uscate, în funcţie de concentraţia de uraniu, pentru probele din seria A. Analizînd împrăştierea valorilor densităţii aparente se pot observa cîteva aspecte interesante. Densităţile pentru materialele obţinute, pornind de la soluţii de 750 gU/l, sînt grupate strîns în jurul valorii de 2 g/cm³. Excepţie face proba la care s-au format produsele de condensare insolubile. Pentru concentraţii de uraniu mai mici de 750 gU/l, procesul de gelifiere este sensibil la variaţia temperaturii şi a raportului HMTA/U. Valorile densităţii aparente sînt grupate în două zone, şi anume: o zonă de densităţi mai mici decît 2,2 g/cm³, în care sînt împrăştiate densităţile probelor, la care produsele organice de condensare uree-formaldehidă sînt solubile, şi o zonă de densităţi mai mari decît 2,8 g/cm³, în care probele conţin produse organice de condensare insolubile.

S-a analizat, din punctul de vedere al proprietăţilor microsferelor de DUA obţinute, fiecare familie de valori pe care le-au luat parametrii HMTA/U, T, C_U, notîndu-se cu „acceptat" sau „respins". Unindu-se punctele notate cu „acceptat" în diagrama tridimensională avînd coordonatele C_U, T şi HMTA/U. s-a obţinut un trapezoid. Fiecare punct din volumul său reprezintă o familie de parametri principali de operare, în vederea obţinerii microsferelor de DUA apte pentru fabricarea bioxidului de uraniu sinterizat. Familiile de parametri reprezentate de punctele situate în exteriorul trapezoidului, au fost notate cu „respins", datorită următoarelor cauze: direcţia *1* — soluţii de azotat de uranil cu concentraţii mai mari de 750 gU/l sînt mai dificil de obţinut; direcţia *2* — nu se realizează gelifierea datorită cantităţii mici de HMTA; direcţia *3* — se formează produse de condensare uree-formaldehidă insolubile la faza de spălare; direcţia *4* — nu s-au folosit soluţii mai diluate de azotat de uranil, datorită neeconomicităţii procesului; direcţia *5* — nu s-au folosit rapoarte molare HMTA/U > 1,4, datorită solubilizării dificile a HMTA; direcţia *6* — nu se realizează gelifierea picăturilor datorită temperaturii scăzute.

Caracteristicile materialelor din seria *B* de experimente sînt prezentate în figura 6. Diagrama este împărţită în 5 zone, conţinînd materiale cu următoarele caracteristici: zona *1* — microsfere cu bune proprietăţi fizico-mecanice; zona *2* — microsfere slab consolidate; zona *3* — microsfere consolidate, dar care după uscare prezintă crăpături pe suprafaţă; zona *4* — microsfere integre, dar care conţin produse de condensare insolubile; zona *5* — nu se realizează procesul de gelifiere. Din această diagramă rezultă valoarea optimă a raportului molar uree/U = = 1,4 (pentru condiţiile testate).

Studiile de microscopie electronică arată că dimensiunea medie a particulelor de DUA, pentru temperatura de 70°C, creşte pe măsura creşterii raportului molar uree/U. Cea mai mare dimensiune medie de particule o are proba cu raportul molar uree/U = 1,6 (fig. *7*), iar cea mai mică din această serie o prezintă proba cu raportul molar uree/U = = 0,8 (fig. 8). S-a urmărit influenţa temperaturii de gelifiere asupra caracteristicilor probelor din varianta cu raportul molar uree/U = 1,2. Dimensiunea medie

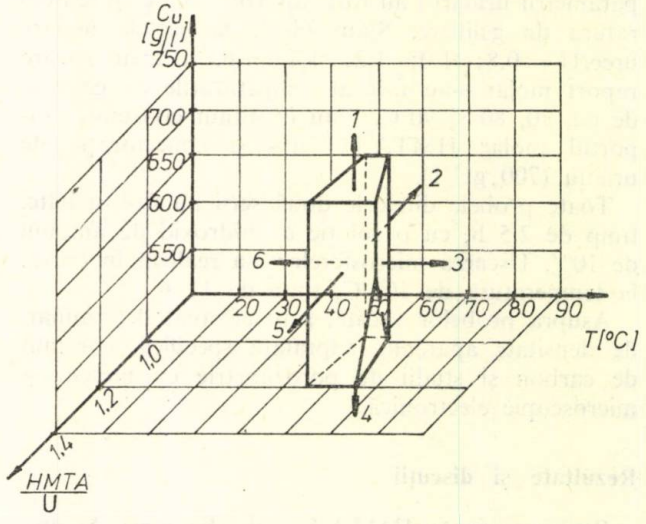


Fig. 5. Caracteristicile microsferelor de DUA în funcţie de C_U T şi HMTA/U.

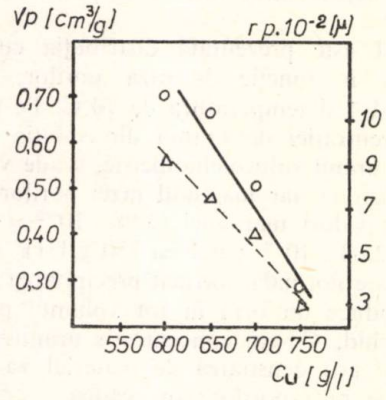


Fig. 3. Volumul şi raza porilor în funcţie de concentraţia de uraniu, pentru HMTA/U = 1,2 şi T = = 70°C:
o—V_p; Δ — r_p.

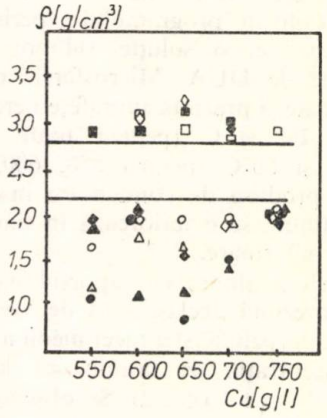


Fig. 4. Variaţia densităţii aparente în funcţie de concentraţia de uraniu, pentru diferite temperaturi şi rapoarte molare HMTA/U:
HMTA/U = 1,4(○—60 °C, △ —70 °C, ◇ —80°C, □ —90°C)
HMTA/U = 1,2 (● — 60°C, ▲ — 70°C, ✦ —80°C, ■ —90°C)

tată în figura 3. În figura 4 este reprezentată densitatea aparentă a microsferelor de DUA uscate, în funcţie de concentraţia de uraniu, pentru probele din seria A. Analizînd împrăştierea valorilor densităţii aparente se pot observa cîteva aspecte interesante. Densităţile pentru materialele obţinute, pornind de la soluţii de 750 gU/l, sînt grupate strîns în jurul valorii de 2 g/cm³. Excepţie face proba la care s-au format produsele de condensare insolubile. Pentru concentraţii de uraniu mai mici de 750 gU/l, procesul de gelifiere este sensibil la variaţia temperaturii şi a raportului HMTA/U. Valorile densităţii aparente sînt grupate în două zone, şi anume: o zonă de densităţi mai mici decît 2,2 g/cm³, în care sînt împrăştiate densităţile probelor, la care produsele organice de condensare uree-formaldehidă sînt solubile, şi o zonă de densităţi mai mari decît 2,8 g/cm³, în care probele conţin produse organice de condensare insolubile.

S-a analizat, din punctul de vedere al proprietăţilor microsferelor de DUA obţinute, fiecare familie de valori pe care le-au luat parametrii HMTA/U, T, C_U, notîndu-se cu „acceptat" sau „respins". Unindu-se punctele notate cu „acceptat" în diagrama tridimensională avînd coordonatele C_U, T şi HMTA/U. s-a obţinut un trapezoid. Fiecare punct din volumul său reprezintă o familie de parametri principali de operare, în vederea obţinerii microsferelor de DUA apte pentru fabricarea bioxidului de uraniu sinterizat. Familiile de parametri reprezentate de punctele situate în exteriorul trapezoidului, au fost notate cu „respins", datorită următoarelor cauze: direcţia *1* — soluţii de azotat de uranil cu concentraţii mai mari de 750 gU/l sînt mai dificil de obţinut; direcţia *2* — nu se realizează gelifierea datorită cantităţii mici de HMTA; direcţia *3* — se formează produse de condensare uree-formaldehidă insolubile la faza de spălare; direcţia *4* — nu s-au folosit soluţii mai diluate de azotat de uranil, datorită neeconomicităţii procesului; direcţia *5* — nu s-au folosit rapoarte molare HMTA/U > 1,4, datorită solubilizării dificile a HMTA; direcţia *6* — nu se realizează gelifierea picăturilor datorită temperaturii scăzute.

Caracteristicile materialelor din seria *B* de experimente sînt prezentate în figura 6. Diagrama este împărţită în 5 zone, conţinînd materiale cu următoarele caracteristici: zona *1* — microsfere cu bune proprietăţi fizico-mecanice; zona *2* — microsfere slab consolidate; zona *3* — microsfere consolidate, dar care după uscare prezintă crăpături pe suprafaţă; zona *4* — microsfere integre, dar care conţin produse de condensare insolubile; zona *5* — nu se realizează procesul de gelifiere. Din această diagramă rezultă valoarea optimă a raportului molar uree/U = = 1,4 (pentru condiţiile testate).

Studiile de microscopie electronică arată că dimensiunea medie a particulelor de DUA, pentru temperatura de 70°C, creşte pe măsura creşterii raportului molar uree/U. Cea mai mare dimensiune medie de particule o are proba cu raportul molar uree/U = 1,6 (fig. *7*), iar cea mai mică din această serie o prezintă proba cu raportul molar uree/U = = 0,8 (fig. 8). S-a urmărit influenţa temperaturii de gelifiere asupra caracteristicilor probelor din varianta cu raportul molar uree/U = 1,2. Dimensiunea medie

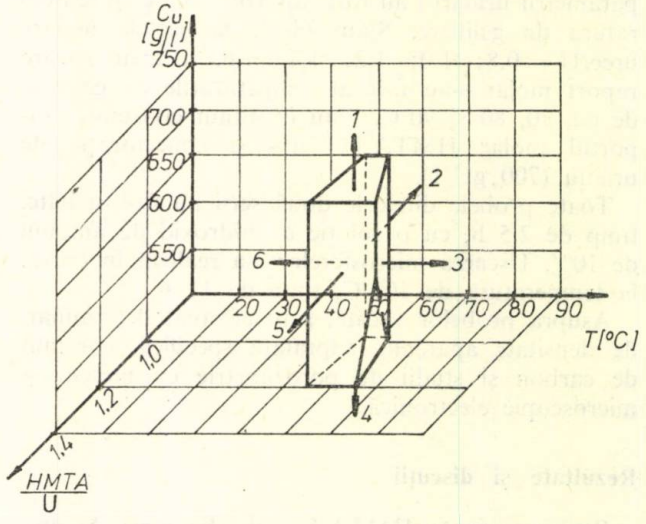


Fig. 5. Caracteristicile microsferelor de DUA în funcţie de C_U T şi HMTA/U.

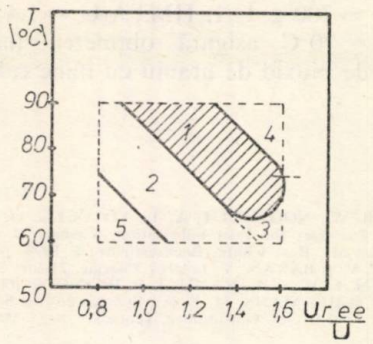


Fig. 6. Caracteristicile microsferelor de DUA în funcție de temperatura de gelifiere și raportul molar Uree/U.

a particulelor primare crește pe măsura creșterii temperaturii de gelifiere. Acest lucru a fost pus în evidență de studiile de microscopie electronică și determinările de suprafață specifică (20,9 m^2/g pentru 60°C și 11 m^2/g pentru 90°C). Temperatura de gelifiere influențează diferențiat proprietățile fizice ale microsferelor de DUA, în funcție de raportul molar uree/U. La rapoarte molare uree/U $> 1,4$ volumul total de porozitate și raza medie a porilor variază de la simplu la dublu, sau mai mult (uree/u $= 1,6$). atunci cînd temperatura de gelifiere crește în intervalul 60—90°C. Acest lucru este demonstrat în figura 9. Pentru rapoartele molare uree/U $< 1,2$, volumul total de porozitate și raza medie a porilor rămîn aproape constante pentru variația temperaturii în același interval. Variația caracteristicilor fizice ale microsferelor obținute cu raportul molar uree/U $=$ $= 1,6$, în funcție de temperatura de gelifiere, pare să fie anormală. Explicația constă în faptul că la temperaturile de 60 și 70°C s-au format produse de condensare solubile la faza de spălare. La 80 și 90°C produsele de condensare sînt insolubile și rămîn în matricea de DUA. După uscare, contracția microsferelor este puternică, determinînd creșterea densității peste valoarea de 2,8 g/cm^3 și, evident, modificarea structurii de pori. Cele arătate sînt confirmate de determinările de carbon total. Conținutul de carbon crește progresiv de la 3,3%, pentru proba de la 60°C, a 8,6%, pentru proba de la 90°C.

Fig. 8. Aspect microscopic în fractură (×10.000). Uree/U = 1,6; $T = 90$°C.

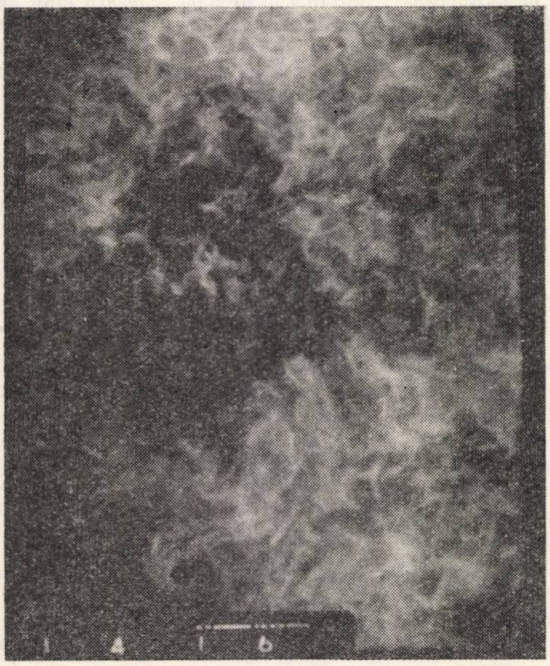


Fig. 7. Aspect microscopic în fractură (×10.000). Uree/U = 1,6; $T = 70$°C.

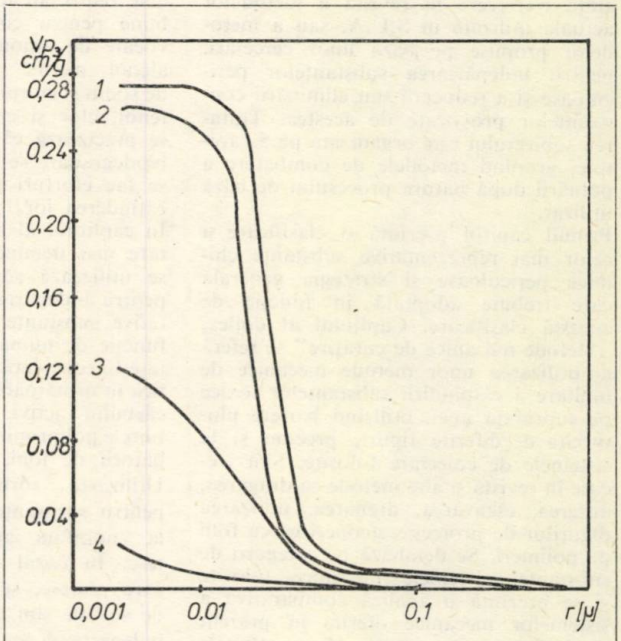


Fig. 9. Distribuția cumulată de porozitate în funcție de raza porilor, pentru Uree/U = 1,6:
1 — 60°C; *2* — 70°C; *3* — 80°C; *4* — 90°C.

Concluzii

Caracteristicile fizice ale microsferelor de DUA obţinute prin metoda gelifierii interne depind de valorile următorilor parametri: HMTA/U, uree/U, C_U, T.

Volumul total de porozitate şi raza medie a porilor scad cu creşterea concentraţiei de uraniu, indiferent de valoarea raportului molar HMTA/U.

Pentru aceeaşi concentraţie de uraniu, volumul total de porozitate şi raza medie a porilor sînt mai mari pentru raportul molar HMTA/U = 1,2, faţă de HMTA/U = 1,4.

Dimensiunea medie a particulelor de DUA creşte odată cu creşterea raportului molar uree/U.

Prepararea microsferelor de DUA folosind parametrii: $C_U = 700$ g U/l, HMTA/U = 1,4; uree/U = = 1,4; $T = 70°C$ asigură obţinerea microsferelor sinterizate de bioxid de uraniu cu bune calităţi fizico-mecanice.

Bibliografie

1. KANIJ, J. B. W., NOOTHOUT, A. T., VOTOCEK, O. I.A.E.A. Panel on Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication, Vienna, 21—24 May, 1973.
2. CORNESCU, M., Rev. Chim., Bucureşti, nr. 4, 1979, p. 335.
3. URBANEK, V. şi BARAN, V. Jaderna Energie, **21**, nr. 2, 1975.
4. BRUGGHEN, F. W. v. d., KANIJ, J. B. W., NOOTHOUT, A. J., VOTOCEK, O. şi HERMANS, M. E. A., Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gattlinburg, Tennessee, 4—7 May, 1970, p. 261.

Intrat în redacţie: 4. III. 1981

* * *

recenzie

J. S. ROBINSON: Hazardous chemical spill cleanup. **Îndepărtarea substanţelor chimice periculoase împrăştiate accidental.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1979, 406 pag.

Înscrisă în seria de publicaţii ale editurii Noyes Data Corporation, lucrarea constituie un ghid practic pentru localizarea şi îndepărtarea substanţelor chimice periculoase, împrăştiate în mod accidental în mediul înconjurător.

Creşterea producţiei şi a cantităţilor de substanţe chimice periculoase transportate a determinat împrăştierea accidentală a acestora, cu consecinţe deosebit de grave asupra mediului înconjurător sau a populaţiei din zona poluată. Fără să intre în detalii amănunţite, autorul prezintă o trecere în revistă a metodelor actuale utilizate în S.U.A. sau a metodelor propuse pe baza unor cercetări, pentru îndepărtarea substanţelor periculoase şi a reducerii sau eliminării consecinţelor provocate de acestea. Tratarea subiectului este organizată pe 5 capitole, grupînd metodele de combatere a poluării după natura procesului de bază utilizat.

Primul capitol prezintă o clasificare a celor mai reprezentative substanţe chimice periculoase şi strategia generală care trebuie adoptată în funcţie de această clasificare. Capitolul al doilea, „Metode mecanice de curăţire" se referă la utilizarea unor metode mecanice de limitare a răspîndirii substanţelor toxice pe suprafaţa apei, utilizînd bariere plutitoare de diferite tipuri, precum şi la sistemele de colectare folosite. Sînt trecute în revistă şi alte metode ca dragarea, arderea, escavarea, drenarea, utilizarea digurilor de protecţie, acoperirea cu folii de polimeri. Se detaliază pe categorii de substanţe, sistemele mecanice folosite şi se prezintă o analiză comparativă a sistemelor mecanice oferite în prezent de industrie, în funcţie de rezultatele care se obţin. Tot în acest capitol se face o prezentare a utilizării extracţiei cu solvenţi, a reducerii volatilităţii prin metode criogenice sau prin acoperirea cu filme tensioactive. Capitolul al doilea se referă la utilizarea metodelor chimice pentru combaterea poluării provocate de substanţele chimice periculoase. Dintre metodele utilizate se tratează mai detaliat neutralizarea, precipitarea, formarea de compuşi chelatici pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele şi oxidarea. În cazul operaţiilor de neutralizare şi precipitare sînt date detalii privind modul de operare şi de control al rezultatelor, pentru principalele substanţe toxice care se pretează la astfel de operaţii. Sînt prezentate de asemenea principalele caracteristici ale agenţilor de neutralizare şi precipitare. Se menţionează că metodele redox au fost utilizate cu rezultate bune pentru combaterea poluării provocate de amoniac, brom, acid oxalic, alcool metilic şi alchilbenzensulfonaţi de sodiu şi cu rezultate acceptabile pentru fenol, clor şi cianură de potasiu. Deşi se precizează că în prezent tehnicile de biodegradare se utilizează la scară mică, se fac eforturi pentru perfecţionarea şi extinderea lor.

În capitolul al treilea se face o prezentare mai detaliată a metodelor în care se utilizează sorbenţi, geluri şi spume pentru îndepărtarea celor mai reprezentative substanţe chimice periculoase. În funcţie de numărul de aplicaţii şi rezultate se consideră că sorbenţii se pot clasifica în următoarea ordine de importanţă: cărbunii activi, spumele poliuretanice, fibrele polipropilenice şi celulozice, schimbătorii de ioni, sitele moleculare 5 A. Utilizarea sorbenţilor este indicată pentru substanţele chimice care plutesc la suprafaţa apei, şi care nu plutesc. În cazul substanţelor periculoase care plutesc, se consideră că procesele de sorbţie sînt cele mai eficiente pentru îndepărtarea lor din apă. Este prezentată utilizarea sorbenţilor care plutesc şi a rezultatelor care se obţin cu o astfel de tehnică. Sînt descrise de asemenea tehnicile de utilizare a cărbunilor activi, schimbătorilor de ioni şi a celorlalţi sorbenţi pentru o serie de cazuri concrete. Tot în cadrul acestui capitol sînt analizate rezultatele recente obţinute la utilizarea sub formă de pulbere, a unui sorbent universal pe baza unui silicat amorf, pentru tratarea solurilor infectate. Utilizarea gelurilor pentru combaterea poluării este recomandată pentru substanţele care plutesc pe suprafaţa apei şi pentru imobilizarea pe sol a răspîndirii substanţelor toxice. Spumele poliuretanice sînt prezentate ca fiind eficiente pentru construcţii de bariere pe cursuri de ape şi combaterea contaminărilor accidentale provocate de inundaţii. Sînt trecute în revistă noi rezultate obţinute în direcţia realizării unor agenţi perfecţionaţi pe bază de spume pornind de la silicaţi, polimeri acizi, pectine. Ultimul capitol este consacrat instalaţiilor mobile necesare intervenţiilor rapide în zonele în care au avut loc împrăştieri pe substanţe periculoase. Sînt prezentate instalaţii mobile pentru depoluarea pe loc a solurilor infectate, pentru eliminarea substanţelor organice solubile în apă răspîndite accidental, pentru oxidarea cu ozon, pentru colectarea substanţelor care plutesc la suprafaţa apelor şi altele.

Fiecare capitol are bibliografia sa, iar la sfîrşitul volumului este indicată o bibliografie generală. Pentru unele operaţii sînt indicate şi cheltuielile necesare pentru realizarea lor.

Prin importanţa subiectului, prin modul concis şi organizat de prezentare şi prin multitudinea cazurilor şi procedeelor analizate, cartea se adresează specialiştilor care lucrează în industria chimică şi în domeniul combaterii poluării şi acelora care se ocupă de transportul şi depozitarea substanţelor chimice periculoase.

A. GEORGESCU

CONSTANTIN FIROIU
MARIA CONSTANTINESCU

Obținerea aliajelor argint-cadmiu din electroliți cianurici

C.Z. 669.225

Au fost experimentați cîțiva electroliți originali pe bază de cianuri, în vederea obținerii pe cale galvanică a aliajelor argint-cadmiu, de diferite compoziții. S-a studiat influența următorilor parametri: densitatea de curent catodică, raportul Cd^{2+}/Ag^{+} în electrolit, cianura de potasiu liberă, adaosul de substanțe superficial-active și agitarea electrolitului. Lucrînd la temperatura camerei s-a reușit, prin variația parametrilor menționați, să se obțină aliaje cu un conținut de cadmiu cuprins între 10—50%. Rezultatele experimentale obținute în condiții de laborator au fost verificate într-o instalație pilot prin galvanizarea unor contactoare electrice.

Some original electrolytes based on cyanides were experimented in order to obtain silver — cadmium alloys of various compositions by galvanization. The influence of the following parameters: cathode current density, Cd^{2+}/Ag^{+} ratio in electrolyte, free potassium cyanide, surfactant addition and electrolyte stirring, was studied. Working at room temperature by varying the mentioned parameters, alloys with a cadmium content ranging between 10—50% were obtained. The experimental results obtained under laboratory conditions were checked in a pilot plant by galvanizing some electric contactors.

Было экспериментировано несколько оригинальных электролитов на основе цианидов с целью получения гальваническим путем сплавов серебро-кадмий различного состава. Изучено влияние следующих параметров: плотность катодного тока, соотношение Cd^{2+}/Ag^{+} в электролите, свободный цианистый калий, добавка поверхностно-активных веществ, перемешивание электролита. Варьируя названные параметры удалось получить при комнатной температуре сплавы, содержащие от 10 до 50% кадмия. Экспериментальные данные, полученные в лабораторных условьях проверялись на пилотной установке гальванизацией электрических контакторов.

Aliajele argintului cu diferite metale depuse pe cale galvanică posedă, în comparație cu argintul pur, o duritate mult mai mare, ceea ce duce la reducerea sensibilă a uzurii pieselor acoperite cu aceste aliaje. De remarcat, faptul, că, variația conținutului metalului de aliere în limite relativ mari modifică foarte puțin conductivitatea electrică și coeficientul de reflexie ale acestor aliaje.

Aliajele argint-cadmiu au suscitat interes datorită faptului că își păstrează mai bine luciul sub acțiunea sulfurilor și hidrogenului sulfurat din atmosferă și valoarea ridicată a rezistenței la uzură [1, 2]. Aceste proprietăți contribuie la creșterea duratei de funcționare și la reducerea consumului de argint. În prezent, aliajele argint-cadmiu obținute pe această cale și-au găsit aplicații în realizarea de contacte electrice. Procedeul are avantajul că permite obținerea unei largi game de aliaje, prin modificare comodă a condițiilor de electroliză.

Dr. ing. CONSTANTIN FIROIU și dr. ing. MARIA CONSTANTINESCU, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Cele mai multe experiențe au fost efectuate pînă în prezent în electroliți pe bază de cianuri [3—7], deoarece straturile de aliaj obținute au o structură fină și grosimi uniforme pe suprafața pieselor profilate.

În acest studiu autorii și-a propus găsirea unor electroliți, tot pe bază de cianură, care să permită depunerea aliajelor de diferite compoziții, cu aspect lucios și semilucios, pentru contacte electrice și, pe baza rezultatelor obținute, să se stabilească un proces tehnologic.

Modul de lucru

Pentru obținerea aliajelor argint-cadmiu, în care conținutul de cadmiu să varieze între cîteva procente și 50% cadmiu, s-a căutat ca soluțiile de electrolit să fie cît mai simple ca compoziție și să dureze cît mai mult timp. În urma a numeroase încercări, au fost elaborați șase electroliți cianurici, în compoziția cărora intră sărurile celor două metale, cianură liberă și două substanțe superficial-active (tabelul 1).

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ELECTROLIȚILOR CIANURICI EXPERIMENTAȚI PENTRU OBȚINEREA ALIAJELOR ARGINT-CADMIU

Nr. crt.	KCN totală, g/l	KCN liberă, g/l	$Cd(CN)_2$, g/l	$AgNO_2$, g/l	CADA-21 cm^3	CADA-22 cm^3	Raportul, Cd^{2+}/Ag^+
1	37,4	25	20	6	30	1,6	3,6
2	36,0	25	16	6	30	1,6	2,7
3	34,6	25	12	6	30	1,6	2,1
4	52,4	40	16	6	30	1,6	2,7
5	67,4	55	20	6	30	1,6	3,6
6	82,4	70	20	6	30	1,6	3,6

La prepararea electroliților s-au folosit cianură de cadmiu, azotat de argint, cianură de potasiu și CADA 21 și CADA 22, în calitate de substanțe superficial-active. Mai întîi se dizolvă întreaga cantitate de cianură de potasiu într-un volum de apă distilată egală cu aproape jumătate din volumul soluției finale, după care se adaugă cianura de cadmiu. Separat, într-o cantitate mică de apă distilată, se dizolvă azotatul de argint, care se toarnă sub agitare în cealaltă soluție preparată. După ce soluția a devenit clară, se adaugă, puțin cîte puțin, tot sub agitare, CADA-21 și apoi CADA-22. În final se completează cu apă distilată pînă la volumul pentru care a fost calculat electrolitul.

Prepararea soluției se face la temperatura camerei, deoarece substanțele folosite sînt foarte solubile.

În calitate de catozi, pentru aprecierea aspectului depunerilor, s-au folosit probe de cupru sub formă de plăcuțe. Pentru analiza compoziției aliajelor obținute s-a întrebuințat catodul din platină. În ambele cazuri, drept anozi au servit două plăcuțe din argint pur.

Pentru a se obține rezultate corecte, avîndu-se în vedere faptul că nu s-au folosit anozi din aliaje argint-cadmiu de compoziții bine determinate, soluția din vasul de electroliză a servit numai pentru o singură determinare.

Toate experiențele au fost efectuate la temperatura camerei, în condițiile mișcării probelor în plan orizontal cu o frecvență de circa 25 curse/min.

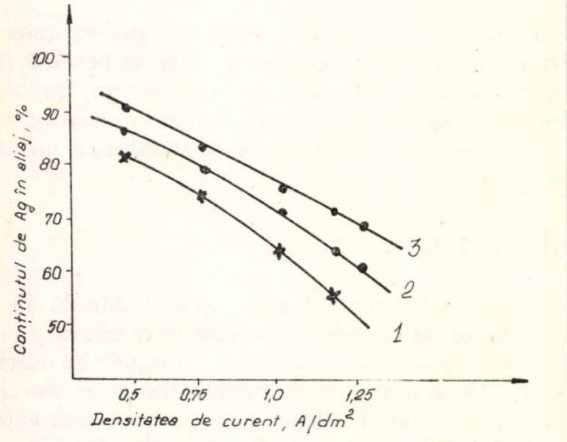


Fig. 1. Influența densității de curent catodice asupra compoziției aliajelor Ag—Cd (electroliții 1, 2 și 3).

Determinarea conținutului de argint și de cadmiu din aliajele dizolvate în acid azotic ($d = 1,2$ g/cm³) s-a făcut astfel: o parte din soluția obținută a servit la determinarea argintului, prin titrare cu sulfocianură de amoniu 0,1N, în prezența alaunului feriamoniacal, în calitate de indicator. Cealaltă parte a soluției, după precipitarea argintului cu un mic exces de sulfocianură de amoniu, a fost folosită pentru determinarea cadmiului, prin precipitarea acestuia ca sulfură de cadmiu prin barbotare de hidrogen sulfurat. Sulfura de cadmiu a fost tratată cu o soluție de iod în iodură de potasiu (13 g I_2 + + 25 g KI la 1 000 ml soluție), iar excesul de iod a fost titrat cu soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N, în prezența unei soluții de 1% amidon, ca indicator.

Prezentarea și interpretarea rezultatelor experimentale

La cercetarea electroliților prezentați în tabelul 1 s-a urmărit influența pe care o exercită asupra compoziției și aspectului următorii factori: densitatea de curent, raportul Cd^{2+}/Ag^+ din electrolit, cianura de

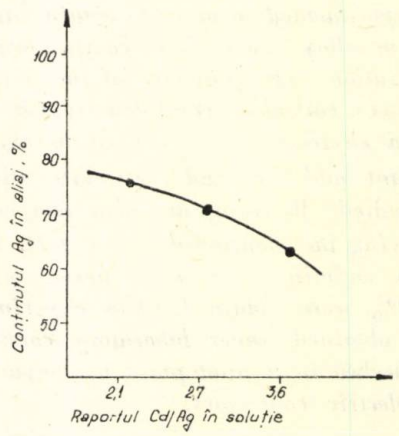


Fig. 2. Influența raportului Cd^{2+}/Ag^+ asupra compoziției aliajelor Ag—Cd, la densitatea de curent catodică de 1 A/dm² (electroliții 1, 2 și 3).

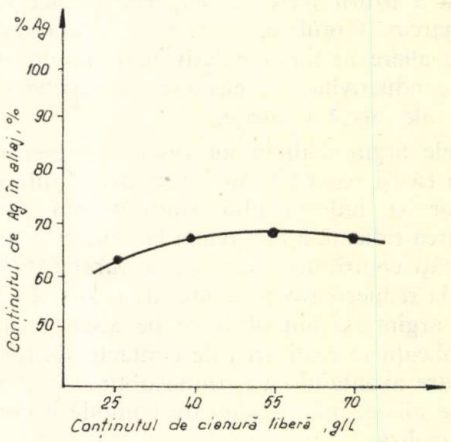


Fig. 3. Influența concentrației de cianură liberă asupra compoziției aliajelor Ag—Cd, la densitatea de curent de 1 A/dm² (electroliții 1, 4, 5 și 6).

potasiu liberă, adaosul de substanțe superficial-active și agitarea electrolitului.

Analiza compoziției și a aspectului aliajelor s-a făcut pentru aceeași grosime a stratului metalic pe toate probele, adică trecînd aceeași cantitate de electricitate prin celula de electroliză.

Rezultatele obținute sînt prezentate în diagramele din figurile 1, 2 și 3.

Influența densității de curent. Variația curentului aplicat în intervalul 0,5—1,25 A/dm² s-a făcut pentru electroliții 1, 2 și 3 (tabelul 1). Din examinarea diagramei din figura 1 se constată că conținutul de argint în aliaje scade aproape liniar cu densitatea de curent catodică. Influența acestui parametru asupra compoziției aliajelor este mare. Astfel, creșterea densității de curent de la 1 la 1,25 A/dm², adică cu numai 0,25 A/dm², pentru electrolitul 1, provoacă o scădere a conținutului de argint de 13% Ag.

Variația conținutului de argint în aliaje în funcție de densitatea de curent este cu atît mai pronunțată cu cît crește concentrația ionilor de cadmiu din electrolit, pentru aceeași concentrație a ionilor de argint. De exemplu, pentru electrolitul 3 (raportul $Cd^{2+}/Ag^{+} = 2{,}1$) conținutul de argint în aliaj scade de la 90%, la densitatea de curent de 0,5 A/dm², la 70% la densitatea de curent de 1,25 A/dm² (20% mai puțin argint), în timp ce pentru electrolitul 1 (raportul $Cd^{2+}/Ag^{+} = 3{,}6$) scăderea are loc de la 82 la 52% Ag, pentru aceeași variație a densității de curent (30% mai puțin argint).

Influența raportului Cd^{2+}/Ag^{+}. În figura 2 este prezentată variația compoziției aliajelor Ag—Cd pentru trei rapoarte Cd^{2+}/Ag^{+} obținute la densitatea de curent de 1 A/dm². Creșterea concentrației cadmiului din electrolit conduce la mărirea conținutului acestuia în toate aliajele obținute într-o măsură mult mai mică decît cea corespunzătoare creșterii cadmiului din electrolit. Se constată, de exmplu, că o creș ere a concentrației în ioni de cadmiu cu circa 17% (creșterea raportului Cd^{2+}/Ag^{+} de la 2,1 la 2,7) provoacă o mărire a conținutului de cadmiu în aliaje cu circa 6%, adică de circa trei ori mai mic decît cantitatea introdusă suplimentar în electrolit. Acest fapt constituie un avantaj din punct de vedere practic, în sensul că fluctuațiile relativ mari în compoziția electrolitului modifică în mică măsură compoziția aliajelor.

Influența conținutului de cianură liberă. Cianura liberă, introdusă cu scopul de a preveni pasivarea anozilor și de a mări stabilitatea anionilor complecși care conțin ionii de argint și de cadmiu exercită o mică influență asupra compoziției aliajelor. Așa cum rezultă din diagrama prezentată în figura 3, cu creșterea concentrației de cianură liberă se constată o ușoară mărire a conținutului de argint în aliaje. Și acest fapt prezintă importanță practică, deoarece permite corectarea electrolitului cu cianura liberă la intervale mari de timp, fără ca compoziția aliajelor să sufere modificări sensibile.

Influența substanțelor superficial-active. Dintre substanțele cu proprietăți superficial-active încercate cele mai bune rezultate le-a dat amestecul de CADA-21 și CADA-22 de proveniență românească, folosite ca adaos și în băile cianurice de zincare. Aceste substanțe contribuie la îmbunătățirea structurii și aspectului (luciului) și, într-o oarecare măsură, la apropierea potențialelor de descărcare ale cationilor de argint și cadmiu. Influența lor favorabilă scade cu creșterea grosimii stratului de aliaj, ajungînd ca la grosimi mari mai de circa 10 μm acțiunea lor să fie mult diminuată.

Influența agitării electrolitului. Agitarea electrolitului, ca și densitatea de curent, modifică sensibil compoziția aliajelor, în sensul creșterii conținutului de argint. Agitarea a fost realizată printr-o mișcare de du-te-vino a probelor de acoperit.

Rezultatele obținute în condiții de laborator au fost confirmate lucrînd într-o instalație-pilot și folosind drept probe diferite contactoare din industrie.

Concluzii

1. Electroliții experimentați permit obținerea de aliaje argint-cadmiu cu un conținut de cadmiu ce variază între 10 și 50% Cd. Mărind și mai mult raportul dintre concentrațiile ionilor de cadmiu și argint devine posibilă lărgirea domeniului de variație a cadmiului în aliaje.

2. Compoziția aliajelor argint-cadmiu depinde foarte mult de valorile densității de curent aplicate. Cu creșterea densității de curent scade sensibil conținutul de argint.

3. Creșterea raportului Cd^{2+}/Ag^{+} determină scăderea conținutului de argint.

4. Variația concentrației de cianură liberă influențează puțin compoziția aliajelor dacă se păstrează constanți toți ceilalți constituenți.

5. Viteza de mișcare a pieselor exercită o puternică influență asupra compoziției aliajelor; cu mărirea vitezei de mișcare are loc creșterea conținutului de argint.

6. Compoziția electroliților cercetați este relativ simplă și nu ridică probleme privind corectarea lor periodică.

7. Straturile de aliaj au aspect lucios pînă la grosimi de 3 μm și semilucios pentru grosimi pînă la 10 μm, în condițiile agitării pieselor.

Bibliografie

1. BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York London, 1963.
2. VIACESLAVOV, N. P. Depunerea electrochimică a aliajelor, Ed. tehnică, București, 1974 (trad. l. rusă).
3. FIROIU, C., Rev. Chimie, nr. 12, 1974, p. 995.
4. KUDRIAVȚEV, D. I., Electrochimia, 9, nr. 3, 1973, p. 427.
5. FIROIU, C., IONESCU, O., Rev. Chimie, nr. 2, 1972, p. 99.
6. FIROIU, C. Rev. Chimie, nr. 10, 1974, p. 882.
7. IZBEKOVA, D. V., KUDRA, D. K., GAEVSKAYA, V. L., Ukrain. Him. J., 37, nr. 1, 1971, p. 86.

Intrat în redacție: 6. III. 1980

OCTAVIAN SMIGELSCHI
GHEORGHIȚA JINESCU
CORNELIA BALABAN
ROMULUS DIMA
PAUL VASILESCU

Modelarea procesului de extracție lichid—solid

II. Model matematic*

C.Z. 66.061.4

Lucrarea prezintă modelul matematic al procesului de extracție în sisteme solid—lichid, utilizînd determinări experimentale proprii ale datelor cinetice și de echilibru. Modelul a fost testat prin simularea funcționării unui extractor industrial cu contact multiplu în contracurent.

A mathematical model is presented for the solid-liquid extraction process, based on own experimental determinations of kinetic and equilibrium data. The model was tested by simulating the operation of an industrial multistage countercurrent extractor.

В работе представлена математическая модель процесса экстракции в системах твёрдое-жидкое с применением собственных экспериментальных определений для кинетических и равновесных данных. Модель провверялась путем симулирования радоты промышленного экстрактора с многократным контактом в противотоке.

Extracția substanțelor solubile utile din materii prime solide utilizînd solvenți adecvați este de obicei urmată de concentrarea și, eventual, purificarea soluției primare, în vederea separării prin cristalizare a componentului util. Avîndu-se în vedere posibilitatea ca, în etapa de extracție propriu-zisă, odată cu substanțele solubile utile, să fie solubilizate concomitent și unele substanțe solubile neutile și necesitatea recirculării soluțiilor diluate obținute după faza de cristalizare, rezultă că prima etapă (extracția propriu-zisă) este determinantă, din punctul de vedere al productivității instalațiilor, întrucît de modul în care este condusă depinde atît cantitatea de component util extrasă, cît și puritatea soluțiilor obținute. Performanțele extractoarelor depind de o serie de factori de operare, dar uneori pot fi influențate și de calitatea materiei prime, cce ce ridică problema stabilirii prealabile a condițiilor de exploatare a instalațiilor existente.

Factori, ca: dimensiunea particulelor solide, temperatura de extracție, durata de extracție influențează nu numai procesul de extracție a substanțelor solubile utile, ci și pe cel al substanțelor neutile, cu influență directă asupra purității soluției. Alături de factorii amintiți, condițiile hidrodinamice realizate în instalațiile industriale concură, de asemenea, la obținerea unui randament ridicat de extracție, soluția constructivă a extractorului fiind, în principiu, determinată de acest din urmă factor.

Modelarea procesului de extracție, obiectul acestei lucrări, urmărește ca, pe baza informațiilor referitoare la procesele elementare ale fenomenului de difuziune (echilibrul solid—lichid și cinetica procesului de extracție), să reproducă pe cît posibil mai fidel performanțele unui utilaj (extractor) existent, pentru ca, plecînd de aici, să facă posibilă simularea procesului și pentru alte condiții de exploatare.

Rezultatele cercetărilor experimentale efectuate asupra echilibrului de extracție și a cineticii procesului de difuziune, precum și concluziile ce se desprind din analiza acestor rezultate au fost prezentate în prima parte a acestei lucrări [1].

Modelul matematic al procesului de extracție

Modelul elaborat în cadrul acestei lucrări permite calculul simultan al procesului de extracție atît pentru substanțele solubile utile, cît și pentru cele neutile, posibil a fi solubilizate concomitent cu primele. Totodată, modelul ține seamă de particularitățile deplasării soluției și fazei solide în extractor și face posibilă luarea în considerație a regimului de exploatare a instalației de extracție (adaptarea unui regim de temperaturi în extractor, adăugarea sau preluarea unor debite de soluție din extractor etc).

Ideea de bază a modelării realizate este cea a unităților de extracție, rezultată din soluția constructivă a extractorului testat, fără însă ca prin acesta să se reducă gradul de generalitate a modelului. În figura 1, este prezentată schema-bloc a unei unități de transfer, corespunzătoare celulei *I* a extractorului în contracurent utilizat.

Ipotezele privind mecanismul procesului de tran-

* Nota I a apărut în Rev. chim. 32, nr. 2, 1981.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN SMIGELSCHI, conf. dr. ing. GHEORGHIȚA I. JINESCU, dr. ing. CORNELIA BALABAN, ing. ROMULUS DIMA, ing. PAUL VASILESCU, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

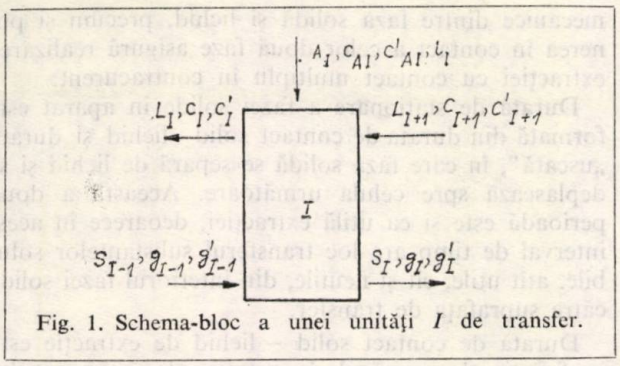


Fig. 1. Schema-bloc a unei unități I de transfer.

sfer de masă care au stat la baza formulării modelului sînt următoarele:

a. În fiecare unitate a extractorului, faza lichidă se consideră perfect amestecată, prin urmare concentrațiile substanțelor solubile utile și neutile sînt constante și egale cu concentrațiile de ieșire c_i, respectiv, c'_i.

b. Procesul determinant de viteză este difuziunea internă, iar interfața solid—lichid este în echilibru termodinamic, așa încît concentrațiile substanțelor solubile utile și neutile la suprafața particulelor solide din care aceste substanțe sînt extrase vor fi:

$$g_i = \frac{c_i}{m} \tag{1}$$

$$g'_i = \frac{c'_i}{m'} \tag{2}$$

c. Se consideră că particulele solide au formă geometrică regulată (plăci plane), cu o grosime neglijabilă în raport cu celelalte dimensiuni. În acest caz, procesul de transfer al substanțelor solubile utile și neutile este descris de ecuația difuziunii nestaționare unidimensionale:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \tag{3}$$

$$\frac{\partial g'}{\partial \tau} = D' \frac{\partial^2 g'}{\partial z^2} \tag{4}$$

cu condițiile de limită și inițiale:

$$\tau = 0;\ z = z : g = g_{i-1},\ g' = g'_{i-1} \tag{5}$$

$$\tau = \tau,\ z = 0 : \frac{\partial g}{\partial z} = 0,\ \frac{\partial g'}{\partial z} = 0 \tag{6}$$

$$\tau = \tau,\ z = \frac{\delta}{2} : g = \frac{c_i}{m},\ g' = \frac{c'_i}{m'} \tag{7}$$

Condiția exprimată de relația (5) implică presupunerea ca la intrarea particulelor solide în soluția din fiecare compartiment al extractorului concentrația să fie constantă și egală cu concentrația medie. Această presupunere este justificată de procesul de egalizare a concentrației în particulele solide, egalizare ce are loc în intervalul de timp cît particulele nu sînt în contact cu soluția (durata „uscată").

Prin integrarea ecuațiilor (3) și (4) se obțin următoarele relații între concentrațiile substanțelor solubile utile și neutile în faza solidă la începutul procesului de extracție într-o celulă (g_{i-1} și g'_{i-1}) și cele existente după un timp τ_i de contact (g_i și g'_i):

$$\frac{g_i - \frac{c_i}{m}}{g_{i-1} - \frac{c_i}{m}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D_i (2n+1)^2 \cdot \tau_i}{\delta^2}\right] \tag{8}$$

$$\frac{g'_i - \frac{c'_i}{m'}}{g'_{i-1} - \frac{c'_i}{m'}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D'_i (2n+1)^2 \tau_i}{\delta^2}\right] \tag{9}$$

În relațiile (8) și (9) concentrațiile de echilibru ale substanțelor solubile utile $\frac{c_i}{m}$ și neutile $\frac{c'_i}{m'}$ se calculează cu relația (6), prezentată în prima parte a acestei lucrări [1], iar coeficienții de difuziune D și D' se evaluează cu relațiile (19) și (20) [1]. Întrucît, atît concentrațiile de echilibru, cît și coeficienții de difuziune sînt în funcție de temperatura la care are loc procesul de extracție, variabilă de la o celulă la alta a extractorului, calculul acestor mărimi s-a făcut pe baza unui profil de temperatură obținut prin măsurarea directă a parametrului amintit pe utilajul testat. În cazul utilizării modelului pentru simularea procesului de extracție, acest profil de temperatură rezultă din ecuația de bilanț termic pe celulă:

$$S_{I-1} \cdot C_{s,I-1} \cdot T_{I-1} + A_I \cdot h_I + L_{I+1} \cdot C_{1,I+1} \cdot T_{I+1} = S_I \cdot C_{s,I} \cdot T_I + L_I \cdot C_{1,I} \cdot T_I + Q_{p,I} \tag{10}$$

Soluționarea modelului matematic urmează o procedură din aproape în aproape, constînd în rezolvarea ecuațiilor de bilanț de materiale pentru fiecare dintre celulele extractorului:

— Bilanțul total al fazelor solidă și lichidă:

$$S_{I-1} = S_I + \Delta SU_I + \Delta SN_I - \Delta A_I \tag{11}$$

$$L_I = L_{I+1} + A_I + \Delta SU_I + \Delta SN_I - \Delta A_I \tag{12}$$

Termenul ΔA_I din aceste ecuații reprezintă cantitatea de solvent pasibil a trece din soluție în particulele solide (proces de contradifuziune), fenomen pus în evidență de determinările experimentale efectuate în faza de testare a prezentului-model. S-a propus o corelare a mărimilor ΔA, ΔSU și ΔSN de forma:

$$\Delta A = \gamma(\Delta SU + \Delta SN) \tag{13}$$

obținîndu-se pentru coeficientul de contradifuziune γ valoarea 0,227.

— Bilanțul parțial pentru substanțele solubile utile și neutile:

$$\Delta SU_I = S_{I-1} \cdot g_{I-1} - S_I \cdot g_I \tag{14}$$

$$\Delta SN_I = S_{I-1} \cdot g'_{I-1} - S_I \cdot g'_I \tag{15}$$

Legătura dintre concentrațiile de intrare și ieșire este dată de ecuațiile globale de bilanț pe componenți:

$$S_{I-1} \cdot g_{I-1} + A_I \cdot c_{A,I} + L_{I+1} \cdot c_{I+1} = S_I \cdot g_I + L_I \cdot c_I \tag{16}$$

$$S_{I-1} \cdot g'_{I-1} + A_I \cdot c'_{A,I} + L_{I+1} \cdot c'_{I+1} = S_I \cdot g'_I + L_I \cdot c'_I \tag{17}$$

Soluționarea ecuațiilor (11—17) împreună cu ecuațiile (8—9) permite obținerea, în raport cu parametrii fazei solide utilizate și ai soluției rezultate din extractor, a valorilor parametrilor fazei solide extrase și ai soluției (lichidului) utilizate ca solvent. Timpul de contact τ_I între faza solidă și lichidul de extracție, în fiecare celulă a extractorului, se deduce din geometria și condițiile de exploatare a utilajului.

Pentru a se asigura consistența soluțiilor modelului, este necesar ca datele de intrare să satisfacă bilanțul de materiale pentru întregul extractor:

— bilanțul fazei solide:

$$S_{in} = S_e + (SU + SN)\ (1-\gamma) \tag{18}$$

$$S_{in} \cdot g_{in} = S_e \cdot g_e + SU \tag{19}$$

$$S_{in} \cdot g'_{in} = S_e \cdot g'_e + SN \tag{20}$$

— bilanțul fazei lichide:

$$L_e = \sum A_{in} + L_{in} + (SU + SN)\ (1-\gamma) \tag{21}$$

$$L_e \cdot c_e = \sum A_I \cdot c_{A,I} + L_{in} \cdot c_{in} + SU \tag{22}$$

$$L_e \cdot c'_e = \sum A_I \cdot c'_{A,I} + L_{in} \cdot c'_{in} + SN \tag{23}$$

Testarea modelului matematic

Testarea modelului matematic prezentat s-a realizat prin simularea funcționării extractorului de zahăr din sfeclă (difuzor tip RT2), pe baza datelor cinetice și de echilibru determinate experimental și a datelor de intrare corespunzătoare condițiilor industriale de exploatare.

Aparatul de extracție testat — extractor cu contact multiplu în contracurent — constă dintr-un tambur cilindric divizat în interior în 32 de compartimente. Pe toată lungimea tamburului se găsesc două spire metalice, care formează două culoare elicoidale distincte, izolate între ele. Tamburul cilindric este împărțit în doi semicilindri printr-un perete despărțitor, sudat pe cilindru.

Circulația fazei solide în contracurent cu lichidul de extracție și dirijarea ei de la o celulă la alta este realizată de către un jgheab înclinat.

În aparat are loc un număr de amestecări egal cu numărul celulelor. Faza solidă este succesiv în contact cu lichidul de extracție și separată de acesta la trecerea dintr-o celulă în alta. Repetarea separării

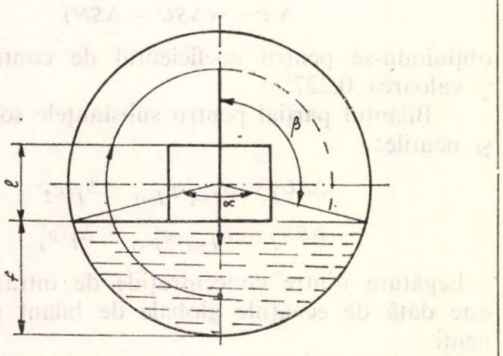


Fig. 2. Secțiune în planul transversal al tamburului cu proiecția în plan a deplasării fazei solide în exterior.

mecanice dintre faza solidă și lichid, precum și punerea în contact a celor două faze asigură realizarea extracției cu contact multiplu în contracurent.

Durata de staționare a fazei solide în aparat este formată din durata de contact solid—lichid și durata „uscată", în care faza solidă se separă de lichid și se deplasează spre celula următoare. Această a doua perioadă este și ea utilă extracției, deoarece în acest interval de timp are loc transferul substanțelor solubile. atît utile, cît și neutile, din interiorul fazei solide către suprafața de transfer.

Durata de contact solid — lichid de extracție este în funcție de numărul de rotații ale extractorului și de particularitățile geometrice ale amenajărilor din interiorul utilajului. Din considerentele amintite, s-a ajuns la următoarea relație practică de evaluare a duratei de contact:

$$\tau_c = \tau_1 \cdot \frac{\alpha + \beta}{360} \tag{24}$$

în care τ_1 este durata unei rotații a tamburului:

$$\tau_1 = \frac{60}{n} \tag{25}$$

Semnificația celorlalte notații din relația (24) rezultă din figura 2.

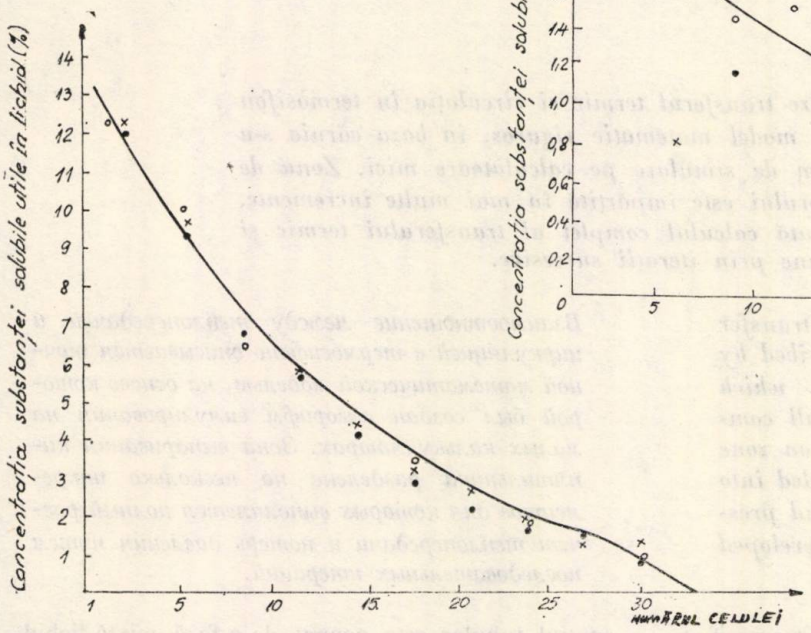
Pentru extractorul testat, rezultă o durată totală de reținere $\tau_r = 73{,}6$ min, care se încadrează în limitele indicate în literatură. În ceea ce privește durata efectivă de contact solid—lichid, rezultă $\tau_c = 1{,}55$ min, durată ce va fi luată în considerație în modelul prezentat.

Profilele de concentrație a substanțelor solubile utile și neutile au fost comparate cu profilele determinate în cadrul testării extractorului industrial.

S-au utilizat ca valori de intrare valorile debitelor de fază solidă și solvent (apă), precum și concentrațiile acestora în substanță solubilă utilă și neutilă la capătul unde este introdusă în extractor faza solidă utilizată ca materie primă. S-au calculat apoi, succesiv, pe baza ecuațiilor modelului, a relațiilor de echilibru și a datelor de cinetică de extracție (coeficienții de difuziune), debitele și concentrațiile fiecărei faze în fiecare unitate (celulă), a extractorului, parcurgîndu-se întreaga lungime a acestuia. Valorile obținute pentru celula $n+1$, în care n este ultima celulă a extractorului, reprezintă, în consecință, parametrii de operare ai extractorului la capătul opus celui de la care s-au început calculele. În situația în care modelul propus, precum și relațiile utilizate sînt corecte, aceste valori trebuie să fie în concordanță cu cele obținute din testare.

În figurile 3 și 4 sînt prezentate profilele de concentrație a substanțelor solubile utile și, respectiv, neutile în extractor, obținute în urma soluționării modelului, pe baza unui profil de temperaturi (măsurat pe extractorul industrial), comparativ cu valorile obținute la testarea utilajului. Se constată o concordanță bună a rezultatelor, ceea ce dovedește că modelul fizic și matematic propus pentru descrierea procesului de extracție cu contact multiplu în contracurent pentru sistem solid—lichid este realist.

Fig. 3. Profilul concentrației substanței solubile utile în extractor:
○ — testarea 1; ● — testarea 2; × — testarea 3; — model matematic.



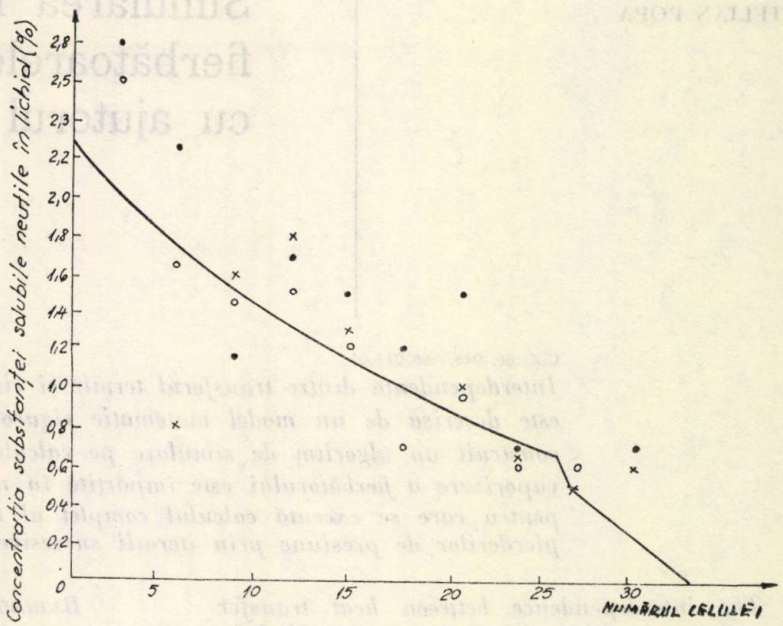


Fig. 4. Profilul concentrației substanțelor solubile neutile în extractor:
● — testarea 1; ○ — testarea 2; × — testarea 3; — model matematic

Concluzii

Datele experimentale proprii, cît și cele din literatură, îmbinate cu informațiile obținute prin testarea unui extractor industrial, au permis elaborarea unui model matematic pentru simularea aparatelor de extracție continuă în contracurent.

Modelul propus și programul de calcul utilizat la soluționarea acestuia permit: a) calculul concentrațiilor și al debitelor fazelor din fiecare unitate a extractorului pe baza unor date de funcționare: b) studierea influenței pe care o are modificarea unor parametri de operare (debite, concentrații, temperaturi, dimensiunea particulelor etc.) asupra performanțelor extractorului industrial; c) dimensionarea utilajului de extracție pentru o productivitate dată și pentru anumite condiții de lucru impuse.

Concordanța bună obținută între valorile calculate pentru profilele de concentrație și cele determinate pe instalația industrială constituie o confirmare atît a concluziilor și relațiilor de corelare deduse din cercetarea experimentală, cît și a valabilității modelului propus.

Notații

c, c' — concentrația substanței solubile utile, respectiv neutile în faza lichidă.
g, g' — concentrația substanței solubile utile, respectiv neutile în faza solidă
m, m' — constantele de echilibru
D, D' — coeficientul de difuziune al substanței solubile utile, respectiv, neutile.
τ — timpul
δ — grosimea particulelor fazei solide.
S — debitul fazei solide
A — debitul de soluție recirculată
L — debitul de lichid
C — căldura specifică
T — temperatura
h — entalpia
ΔSU — debitul de substanță solubilă utilă extrasă.
ΔSN — debitul de substanță solubilă neutilă extrasă.
Q_p — debitul de căldură pierdută.

Indici

i — interfață
I — numărul unității de extracție
s — solid
l — lichid
in — intrare
e — ieșire

Bibliografie

1. SMIGELSCHI, O., JINESCU, GH., BALABAN, C., DIMA R., VASILESCU, P., Rev. Chim. **32**, nr. 2, 1981, p. 150.
2. BRATU, A. Em., Operații și utilaje în industria chimică, **2**, Ed. tehnică, București, 1970.
3. YANG., H. H., BRIER, C. Y., A.I.Ch.E.J. **4**, nr. 4, 1958, p. 453.
4. KUROCHKINA, M. I., Extraction and leaching of solid materials, 1978.

Intrat în redacție: 13.II.1981

* * *

VIRGIL PAMFIL
STELIAN POPA

Simularea funcționării fierbătoarelor verticale termosifon cu ajutorul minicalculatoarelor

C.Z. 66. 046.7:66. 015.24.

Interdependența dintre transferul termic și circulația în termosifon este descrisă de un model matematic riguros, în baza căruia s-a construit un algoritm de simulare pe calculatoare mici. Zona de vaporizare a fierbătorului este împărțită în mai multe increment, pentru care se execută calculul complet al transferului termic și pierderilor de presiune prin iterații succesive.

The interdependence between heat transfer and thermosiphon circulation is described by a rigorous mathematical model on which basis a simulation algorithm on small computers has been built. The vaporization zone of the thermosiphon reboiler was divided into several increments and the thermal and pressure drop iterative calculations are developed successively.

Взаимоотношение между теплопередачей и циркуляцией в термосифоне описывается точной математической моделью, на основе которой был создан алгорифм симулирования на малых калькуляторах. Зона выпаривания кипятильника разделена на несколько инкрементов для которых выполняется полный расчет теплопередачи и потерь давления путем последовательных итераций.

Fierbătorul vertical cu circulație prin termosifon se utilizează cel mai frecvent pentru furnizarea căldurii necesare procesului de distilare—rectificare, formînd împreună cu blazul coloanei și conductele de legătură un sistem unitar, a cărui comportare este influențată de numeroși parametri.

Proiectarea unui astfel de sistem este rezultatul unui proces repetat de sinteză-analiză, prin care se ajunge evolutiv la soluția finală, corectînd soluțiile precedente.

Soluția inițială o reprezintă un set oarecare complet de date specifice sistemului, dar prin care, de regulă, fie că nu se realizează performanțele dorite (sarcina termică sau debitul de vapori, flexibilitatea), fie că acestea se realizează în condiții tehnico-economice care pot fi îmbunătățite.

Sinteza soluției inițiale se bazează pe reguli practice (heuristice) și calcule simple preliminare.

Prin definiție, „termosifonul" indică o mișcare datorată diferenței de densitate între coloana rece și cea caldă a unui sistem cu recirculație.

În figura 1, care reprezintă schema fierbătorului vertical cu termosifon al unei coloane de distilare, coloana rece este înălțimea de lichid H dintre nivelul de lichid din blazul coloanei și placa tubulară inferioară a fierbătorului. O anumită zonă de la partea inferioară a fierbătorului, Z_0, corespunde zonei de încălzire, pînă la temperatura de fierbere, după care urmează zona de vaporizare. În zona de vaporizare, spațiul tubular este ocupat de o fază mixtă lichid—vapori, a cărei concentrație în vapori crește pe măsura apropierii de placa tubulară, superioară. În același sens descrește temperatura de fierbere, care se află permanent în echilibru cu presiunea.

Deoarece parametrii care condiționează hidrodinamica și termodinamica sistemului se modifică continuu de-a lungul zonei de vaporizare, precizia calculului crește dacă această zonă se împarte în mai multe increment înserate, și anume proporțional cu numărul lor.

Între secțiunile transversale care delimitează incrementul j, cantitatea de vapori nou formată v_j, se poate exprima ca o fracție gravimetrică x_j, a debitului de lichid care intră în fierbător L. Această cantitate de vapori nou formată este rezultatul atît a căldurii transmise prin suprafața de transfer aparți-

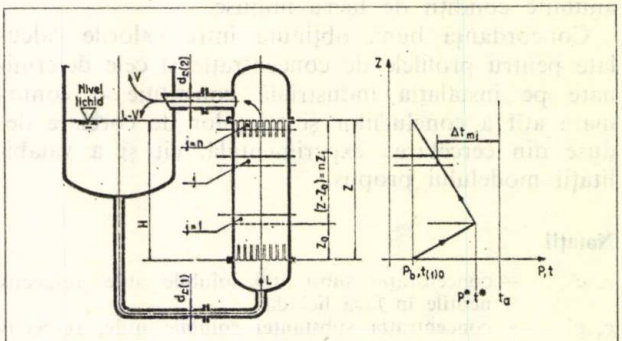


Fig. 1. Schema fierbătorului vertical cu termosifon.

Ing. VIRGIL PAMFIL și ing. STELIAN POPA, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

nînd incrementului, cît şi a procesului de destindere adiabată la presiunea corespunzătoare ieşirii din increment. La rîndul său, curgerea în circuitul termosifonului este în ultimă analiză determinată şi influenţată de intensitatea fluxului termic, existînd, deci, o interdependenţă directă între aceste două procese.

Unui sistem fizic dat (definit prin caracteristicile sale geometrice) şi unui anumit set de variabile de operare (temperaturi, presiuni, debite) îi corespunde o stare de echilibru dinamic unică, în care transferul termic şi de moment sînt staţionare.

Modificarea în limite permise a variabilelor de operare nu deplasează sensibil echilibrul dinamic stabilit, şi din aceasta cauză nu pot fi corectate prin operare erorile în stabilirea geometriei. Din această cauză, o proiectare bazată pe înţelegerea deplină a fenomenelor care au loc în sistem şi pe evaluarea lor riguroasă prin calcule este de cea mai mare însemnătate.

Modelul matematic

Modelul matematic cuprinde 48 relaţii de calcul: teoretice, semiempirice sau empirice şi 5 inegalităţi.

Relaţii de calcul

$$L = \frac{V}{x} \tag{1}$$

$$A_t = \frac{\pi}{4} d_t^2 N_t \tag{2}$$

$$w_L = \frac{L}{3600\ A_t} \tag{3}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{w_L d_t}{\mu_L} \tag{4}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{3600\ \mu_L c_L}{\lambda_L} \tag{5}$$

$$\alpha_0 = 0{,}023 \frac{\lambda_L}{d_t} \mathrm{Re}^{0,8}\ \mathrm{Pr}^{0,4} \tag{6}$$

$$K_o = \frac{1}{1/\alpha_0 + R} \tag{7}$$

$$Q_0 = L c_L (t_{(1)0} - t_{(2)0}) \tag{8}$$

$$\Delta t_{m_0} = t_a - \frac{t_{(1)0} + t_{(2)0}}{2} \tag{9}$$

$$Z_0 = \frac{Q_0}{\pi d_t N_t K_0\ \Delta t_{\mathrm{mo}}} \tag{10}$$

$$\Delta PF_{c(1)} = 64 \cdot 10^{-10} \frac{F}{\rho_L} L^2 \frac{l_{c(1)}}{d_{c(1)}^5} \tag{11}$$

$$\Delta PS_o = \rho_L Z_o \tag{12}$$

$$\Delta PF_0 = 64 \cdot 10^{-10} \frac{F}{\rho_L} L^2 \frac{Z_0}{N_t^2 d_t^5} \tag{13}$$

$$PS_{(1)0} = \rho_L H \tag{14}$$

$$P^* = P_b - PS_{(1)0} - \Delta P' \tag{15}$$

$$t^* (P^* - P_b)\ m^* + t_{(1)0} \tag{16}$$

$$PS_{(1)0} - \Delta P' = \frac{t^* - t_{(1)0}}{m^*} \tag{17}$$

$$C_1 = 0{,}217 \frac{\lambda_L^{0,75} c_L^{0,7}}{(Z - Z_0)^{0,25}} \left(\frac{\sigma_L}{d_t}\right)^{0,45} \frac{\left(\frac{\rho_L}{d_t^2 N_t}\right)^{0,55}}{\mu_L^{0,3} \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} - 1\right)^{0,8}} \tag{18}$$

$$Z_j = \frac{Z - Z_0}{n}, \quad j = 1,2 \ldots n \tag{19}$$

$$x_{j(e)} = \frac{x}{n}, \; j = 1,2 \ldots n \tag{20}$$

$$C_2 = t_a - t_{(2)0} - \frac{t_{(2)0} - t_{(1)0}}{2n} \tag{21}$$

$$v_j = x_{j(e)} L \tag{22}$$

$$\Delta w_{mj} = \frac{w_{(2)j} - w_{(1)j}}{LN \frac{w_{(2)j}}{w_{(1)j}}} = \frac{V_j \left(\frac{1}{\rho_V} - \frac{1}{\rho_L}\right)}{LN \left(1 + \frac{V_j}{\frac{L}{\frac{\rho_L}{\rho_V} - 1} + \sum_1^j V_j}\right)} \tag{23}$$

$$\alpha_j = C_1 \Delta w_{mj}^{0,55} \tag{24}$$

$$K_j = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_j} + R} \tag{25}$$

$$\Delta t_{mj} = C_2 + \frac{j(t_{(2)0} - t_{(1)0})}{n} \tag{26}$$

$$Q_j = \pi d_t N_t Z_j\ \Delta t_{mj} \tag{27}$$

$$x_j = \frac{Q_j + \frac{Q_0}{n}}{r_L} \tag{28}$$

$$\varepsilon_x = \frac{x_{j(c)} - x_{j(c)}}{x} \tag{29}$$

$$V_{(2)j} = \sum_1^j V_j \tag{30}$$

$$V_{(1)j} = V_{(2)j} - V_j \tag{31}$$

$$V_{mj} = \frac{V_{(2)j} + V_{(1)j}}{2} \tag{32}$$

$$L_{mj} = L - V_{mj} \tag{33}$$

$$X_j = \left(\frac{L_m}{V_m}\right)_j^{0,9} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0,1} \tag{34}$$

$$\theta_{Lj} = 0{,}42 - \frac{0{,}34}{0{,}8 + X_j} \tag{35}$$

$$\Phi_j = 0{,}4 - \frac{18}{0{,}037 - X_j} \tag{36}$$

$$\rho_{mj} = \rho_V + \theta_{Lj}(\rho_L - \rho_V) \quad (37)$$

$$\Delta PA_j = 128 \cdot 10^{-10} \frac{L(1-x)V_j}{N_t^2 d_t^4} \left(\frac{1}{\rho_V(1-\theta_{Lj})} - \frac{1}{\rho_L \theta_{Lj}} \right) \quad (38)$$

$$\Delta PF_j = 64 \cdot 10^{-10} \frac{FZ_j}{\rho_L N_t^2 d_t^5} L_j^2 \Phi_j \quad (39)$$

$$\Delta PS_j = Z_j \rho_{mj} \quad (40)$$

$$\Delta P_j = \Delta PA_j + \Delta PF_j + \Delta PS_j \quad (41)$$

$$V_{(c)} = \sum_1^n V_j \quad (42)$$

$$\Delta PF_{c(2)} = 64 \cdot 10^{-10} \frac{F}{\rho_L} (L - V_{(c)})^2 \frac{L_{c(2)}}{d_{c(2)}^5} \Phi_{(j=n)} \quad (43)$$

$$\Delta P = \Delta P' + \sum_1^n \Delta P_j + \Delta PF_{c(2)} \quad (44)$$

$$\varepsilon_v = V - V_{(c)} \quad (45)$$

$$\varepsilon_p = PS_{(1)0} - \Delta P \quad (46)$$

$$\Delta P' = \Delta PF_{c(1)} + \Delta PF_0 + \Delta PS_0 \quad (47)$$

$$R = \frac{1}{\lambda_t} + R' + \frac{1}{\alpha_a} \quad (48)$$

Tabelul 1

DATE DE INTRARE

M	Data	Exemplul 1	Exemplul 2
01	V	8000	18500
02	x	0,16	0,2205
03	N_t	218	122
04	R	0,00031	0,00145
05	$t_{(1)0}$	73	109
06	t_a	85	178
07	ρ_L	397	430
08	$64 \cdot 10^{-10}F$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
09	$l_{c(1}/d_{c(1)}^5$	200000	79000
10	H	2,5	3
11	d_t	0,015	0,025
12	λ_L	0,1	0,09
13	$3600\ \mu_L$	0,234	0,3
14	P_b	280000	194000
15	m*	0,000143	0,000265
16	c_L	0,85	0,7
	TERMINAT CALCULUL PENTRU ZONA DE ÎNCĂLZIRE		
17	μ_V	$0,015 \cdot 10^{-3}$	$0,014 \cdot 10^{-3}$
18	Z	2,5	3
19	λ_L	0,1	0,09
20	σ_L	1,81	15
21	μ_L	$0,065 \cdot 10^{-3}$	$0,083 \cdot 10^{-3}$
22	ρ_V	70,5	37,4
23	*n*	10	10
24	*r*	54	54
25	$l_{c(2)}/d_{c(2)}^5$	47650	18 750

Tabelul 2

REZULTATE

Mărimea calculată	Exemplul 1	Exemplul 2
L	50000	83900
K_0	1131	452
$t_{(2)0}$	73,13	109,31
Z_0	0,03983	0,061
$\Delta P'$	142	156
Q_0	5525	18206
$\Delta PF_{c(2)}$	199	343,5
$V_{(c)}$	8775	20467
$\theta_{Lc(2)}$	0,2919	0,222
$\sum_1^n \Delta P_j$	666	783
ΔP	1007	1286
ε_p	−14,5	3,5

Tabelul 3

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

Nr. registru	A Zona de încălzire	B Zona de vaporizare
00	INDEX; P_b	n; Φ
01	INDEX; c_L	INDEX; r;INDEX
02	d_t	d_t
03	ocupat	$\mu_V;(\mu_V/\mu_L)$
04	m*	$c_L(Q_0/n)$
05	ocupat	ρ_V
06	V	ocupat
07	x	x
08	L	L
09	N_t	N_t
10	R	R
11	$1/K_0$	ΣV_j
12	$t_{(2)0}$	$t_{(2)0}$; θ_{Lj}
13	$t_{(1)0}$	$t_{(1)0}$; x_j; φ
14	t_a	C_2
15	Z_0	Z_{0j}; $(Z-Z_0)$; Z_j
16	ρ_L	ρ_L
17	$64 \cdot 10^{-10}F$	$64 \cdot 10^{-10}F$
18	$L_{c(1)}/d_{c(1)}^5$	C_1
19	$H_j PS_{(1)0} - \Delta P'$	ε_p

Coeficientul parţial de transfer termic în zona de încălzire, α_0, se calculează cu relaţia Dittus-Boelter, iar cel de vaporizare, α_j, cu relaţia recomandată de Hughmark.

Pierderile de presiune pentru lichid se bazează pe relaţia lui Fanning, iar cele ale fazei mixte lichid—vapori, pe corelaţiile datelor experimentale ale lui Lockhart-Martinelli [8]. Curbele $\Theta_L = f(x)$ şi $\Phi = f(x)$ au fost exprimate matematic prin relaţiile (35) şi (36), făcînd posibilă fluenţa calculului cu ajutorul calculatorului.

Algoritmul

Algoritmul (fig. 2) cuprinde două secvenţe de calcul principale, şi anume secvenţa *A*—calculul zonei de încălzire, urmată de secvenţa *B*—calculul zonei de vaporizare.

Pentru calculul zonei de încălzire, algoritmul introduce două restricţii cu privire la debitul de lichid *L*, şi anume, acesta să fie suficient de mare pentru a

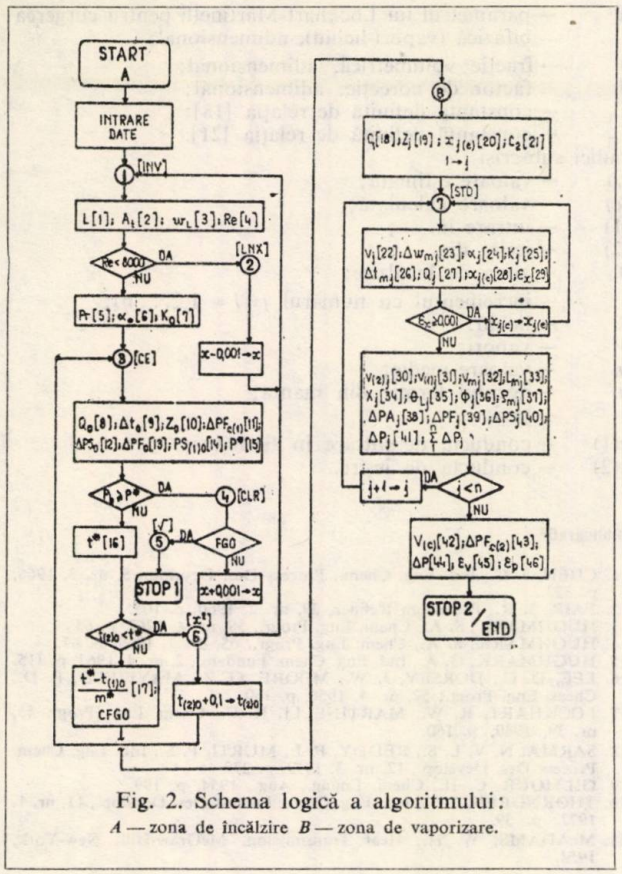


Fig. 2. Schema logică a algoritmului:
A — zona de încălzire *B* — zona de vaporizare.

asigura o curgere turbulentă (Re $\geqslant$ 8 000), dar nu atît de mare încît pierderile de presiune să depăşească forţa activă a termosifonului ($P_b \geqslant P^*$).

Încălcarea oricăreia dintre aceste restricţii conduce la corectarea automată a debitului de lichid L sau la oprirea calculatorului [STOP 1] şi afişarea valorii P^*. Această ultimă situaţie arată că trebuie mărit numărul de ţevi N_t şi reluat calculul.

Temperatura de ieşire din zona de vaporizare $t_{(2)0}$ se află mărind la fiecare iteraţie temperatura de intrare $t_{(1)0}$ cu cîte 0,01°C, iar calculul se încheie dacă $(t_{(2)0} - t) < 0{,}01$, după care urmează calculul zonei de vaporizare. Această zonă se împarte în n intervale (incremente) de înălţime egală, calculîndu-se pentru fiecare — începînd cu incrementul adiacent zonei de încălzire ($j = 1$) — debitul de vapori v_j şi pierderile de presiune ΔP_j.

Debitul de vapori se calculează iterativ, admiţîndu-se o abatere $\varepsilon_x < 0{,}001$.

După ce au fost calculate astfel toate cele n incremente, rezultă prin însumare $V_{(c)}$ şi $\sum_1^n \Delta P_j$.

Cunoscîndu-se acum compoziţia fazei mixte, se calculează $\Delta PF_{c(2)}$ şi ΔP.

Mărimea absolută a abaterilor ε_v şi ε_p este opţională, iar dacă oricare dintre aceste abateri se depăşeşte, se reia calculul de la început, modificînd corespunzător una sau mai multe variabile decizionale (N_t, Z, H etc.).

Instrucţiuni de operare a programului

Programul a fost elaborat pentru calculatorul T. I.-59, dar poate fi transpus pe oricare calculator echivalent sau mai mare.

Comanda de START se realizează prin apăsare pe cheia *A*.

În timpul executării programului, calculatorul afişează mesaje de forma: M,MMMMMM..., unde M este numărul mesajului format din două cifre ($M = 01, 02, \ldots 25$). Operarea programului se desfăşoară pe baza acestor mesaje, care arată ce anume dată de intrare este necesară în continuare. După introducerea valorii acesteia, se reia calculul prin apăsare pe cheia R/S.

Afişarea mesajului 17,171717... arată că s-a încheiat calculul zonei de încălzire. Rezultatele se pot afla prin rechemarea registrelor de date respective sau se reia direct calculul zonei de vaporizare, după ce se introduce valoarea pentru μ_v.

După introducerea datei solicitate cu ultimul mesaj (25, 252525...), calculul se încheie, iar valoarea afişată este $\Delta PF_{c(2)}$.

Dacă ε_p şi/sau ε_v depăşesc limitele admise, se încearcă altă geometrie a fierbătorului, modificînd, după caz, N_t sau Z, sau ambele valori.

Lista mesajelor este dată în exemplele de calcul prin care s-a testat programul şi care au fost preluate din [2] şi respectiv [11].

Concluzii

Algoritmele publicate în [2], [10] şi [11] admit ipoteza simplificatoare a fluxului termic constant şi, în consecinţă, consideră debitul de vapori produs în fiecare increment constant. În realitate, aşa cum a rezultat şi din studiul efectuat cu programul bazat pe noul algoritm, profilul de vapori urmează o lege de creştere exponenţială, deoarece atît α_j şi Δt_m (vaporizare prin transfer termic), cît şi ΔP_j (vaporizare prin detentă) cresc de la un increment la altul.

Algoritmul prezentat, fiind conceput ca un algoritm de simulare, face posibilă utilizarea lui atît la proiectarea, cît şi la verificarea unor fierbătoare existente.

În ciuda rigurozităţii modelului şi a versatilităţii algoritmului, acesta a fost implementat cu succes pe un calculator mic, deschizînd perspectiva utilizării calculatoarelor mici în cercetarea, studiul şi rezolvarea unor probleme complexe de inginerie chimică, abordabile pînă în prezent numai în centre de calcul dotate cu calculatoare mari.

Notaţii

V	— debitul de vapori la ieşirea din fierbător, kg/h;
L	— debitul de lichid la intrarea în fierbător, kg/h;
x	— fracţia din debitul de lichid L care se vaporizează în întregul fierbător, adimensional;
x_j	— fracţia din debitul de lichid L care se vaporizează în incrementul j, adimensional;
d	— diametrul interior, m;
K	— coeficient total de transfer termic, kcal/m²h°C;
N_t	— numărul de ţevi, adimensional;
A_t	— aria transversală a ţevilor, m²;
w	— viteza, m/s;
μ	— viscozitatea, kg/m. s.;

Re — numărul lui Reynolds, adimensional;
c — căldura specifică, kcal/kg °C;
λ — conductivitatea termică, kcal/mh°C;
Pr — numărul lui Prandtl, adimensional;
α — coeficientul parțial de transfer termic, kcal/m²h°C;
R — rezistența termică (definită de relația (48), kcal/m²h°C;
R' — rezistența termică a murdăriei, kcal/m²h°C;
t — temperatura fluidului de proces (din spațiul tubular), °C;
Q — debitul caloric, kcal/h;
Δt — diferența de temperatură dintre agentul termic și fluidul de proces, °C;
Z — înălțimea țevilor fierbătorului (fig. 2), m;
H — înălțimea coloanei de lichid „rece" (fig. 2), m;
F — coeficientul de frecare, adimensional;
ρ — masa volumică, kg/m³;
l — lungimea echivalentă;
$\Delta P'$ — pierderi de presiune, definită de relația (47), kg/m²;
ΔPF — pierderea de presiune prin frecare, kg/m²;
ΔPS — pierderea de presiune statică, kg/m²;
ΔPA — pierderea de presiune prin accelerație, kg/m²;
$PS_{(1)_0}$ — presiunea statică a coloanei de lichid „rece" (din țeava de alimentare) în secțiunea de intrare în zona de încălzire, kg/m²;
P_b — presiunea absolută de vapori din blazul coloanei, kg/m²;
p^* — presiunea de echilibru (presiunea la ieșirea din zona de încălzire);
t^* — temperatura de echilibru, °C;
m^* — panta dreptei de echilibru, °C m²/kg;
σ — tensiunea superficială, dyne/cm;
n — numărul de incremente în zona de vaporizare (fig. 2), adimensional;
V_j — debitul de vapori produs în incrementul j, kg/h;
Δw — diferența de viteză, m/s;
r — căldura de vaporizare, kcal/kg;
ε — abaterea admisă (ε_X — referitoare la x; ε_V — referitoare la debitul de vapori; ε_P — referitoare la echilibrul presiunilor);
X — parametrul lui Lockhart-Martinelli pentru curgerea bifazică (vapori-lichid), adimensional;
θ — fracție volumetrică, adimensional;
Φ — factor de corecție, adimensional;
C_1 — constantă definită de relația [18];
C_2 — constantă definită de relația [21].

Indici subscrișI

(e) — valoare estimată;
(c) — valoare calculată;
(1) — intrare în. . . ;
(2) — ieșire din. . . ;
0 — zona de încălzire;
j — incrementul cu numărul j ($j = 1,2 \ldots n$);
L — lichid;
V — vapori;
m — valoare medie;
a — agentul termic din manta;
t — țevi;
$c(1)$ — conducta de intrare în fierbător;
$c(2)$ — conducta de ieșire.

Bibliografie

1. CHEN, J. C., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 5, nr. 3, 1966, p. 322.
2. FAIR, J. R., Petroleum Refiner, 39, nr. 2, 1960, p. 105.
3. HUGHMARK, S. A., Chem. Eng. Progr., 58, nr. 4, 1962, p. 65
4. HUGHMARK, S. A., Chem. Eng. Progr., 65, nr. 7, 1969, p. 67.
5. HUGHMARK, G. A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, nr. 4, 1963, p. 315.
6. LEE, D. C., DORSEY, J. W., MOORE, G. Z., MAYFIELD, F. D., Chem. Eng. Progr., 52, nr. 4, 1956, p. 160.
7. LOCKHART, R. W., MARTINELLI, R. C., Chem. Eng. Progr. 45, nr. 39, 1949, p. 160.
8. SARMA, N. V. L. S., REDDY, P. J., MURTI, P. S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 12, nr. 3, 1973, p. 278.
9. GILMOUR, C. H., Chem. Engng., Aug., 1954, p. 199.
10. THORNGREN, J. T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, nr. 1, 1972, p. 39.
11. McADAMS, W. H., Heat Transmission, McGraw-Hill, New-York, 1954.

Intrat în redacție: 6. III. 1981

* * *

DECHEMA: Adunarea anuală — 1981

Cea de-a 245-a adunare anuală a Federației europene pentru inginerie chimică s-a ținut în zilele de 14 și 15 mai 1981, la Frankfurt/Main. La manifestare, care a oglindit rezultatele activității acestei asociații de mare tradiție, a participat un mare număr de reprezentanți din industrie, cercetare și învățământ.

Au fost prezentate teme de mare actualitate, care s-au încadrat în profilul comisiilor de specialitate, oglindind atît progresul impetuos tehnic și economic, cît și colaborarea în cercetare între oamenii de știință și industrie.

Programul științific al secțiilor a cuprins probleme privind:

— Procedee chimice nepoluante
— Chimia tehnologică
— Tehnica conducerii proceselor, nepoluante
— Instalații, aparate și utilaje noi, nepoluante
— Noi tendințe în domeniul biotehnologiei nepoluante
— Explozii de pulberi,

teme prezentate în cadrul celor 66 de comunicări susținute * și al celor două conferințe plenare, dintre care expunerea: „Instalații de producție amplasate pe apă pentru obținerea de materii prime din apa mării" (dr. H. Amann, de la Preussag AG) a suscitat un deosebit interes.

* Rezumatele comunicărilor pot fi consultate la biblioteca Oficiului de informare documentară pentru industria chimică, București (cota 120 G).

În concluziile trase la încheierea manifestării, s-a exprimat speranța ca un număr tot mai mare de specialiști, nu numai din industria chimică, ci și din industria constructoare de mașini, din cercetare și învățământ, să contribuie la dezvoltarea în continuare a ingineriei tehnologice.

*

În Chemie Ingenieur Technik 53, nr. 5, 1981, se face cunoscut că DECHEMA — Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen și Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) au hotărît să fuzioneze în vederea corelării concepțiilor lor de muncă și a asigurării unei strînse colaborări.

Cele două asociații, cu o lungă tradiție și experiență, DECHEMA (1919) și GVC (1934), au luat ființă ca secții de specialitate ale Asociației chimiștilor germani (Verein Deutscher Chemiker) și Asociației inginerilor germani (VDI), contribuind mult la dezvoltarea ingineriei chimice și tehnologice. Prin constituirea Uniunii (vest)germane pentru inginerie chimică și tehnologică (Deutsche Vereinigung für Chemie und Verfahrenstechnik DVCV) cele două asociații doresc să-și unifice eforturile în vederea unei colaborări raționale pentru dezvoltarea domeniilor de specialitate, a bazelor acestora în științele chimice și biologice și a aplicațiilor lor în alte domenii. Președintele executiv al uniunii a fost ales prof. dr. D. Behrens.

CSABA FARAGÓ
ANA ROȘCA

Respirometru pentru estimarea rapidă a biodegradabilității substanțelor poluante din apele uzate

C.Z.628.543

În articol se dau detalii de construire și folosire a unui tip de respirometru utilizat la caracterizarea fiziologică a nămolului activat, în funcție de încărcarea lui cu diferite substanțe din apele uzate. Prin caracterizarea nămolului, există posibilitatea estimării rapide a gradului de poluare a mediului testat și de biodegradabilitate a substanțelor poluante. Modul de determinare, calculare și reprezentare grafică a vitezei de respirație se demonstrează prin exemplul prezentat. Din rezultatele obținute se poate evalua perioada de aclimatizare optimă a nămolului activat pentru orice substanță poluantă din influentul unei stații de epurare.

In the paper there are given some construction and utilization details for a type of respirometer used in the physiological characterization of activated sludge depending on its loading with various materials from effluents. By characterizing the sludge there is the possibility to estimate quickly the pollution degree of the tested medium and the biodegradability of the contaminants. The way in which the breathing rate is determined, calculated and plotted is demonstrated by the presented example. From the obtained results it may be evaluated the optimal aclimatization period of the activated sludge for any contaminant in the influent of a treatment plant.

В работе приводятся подробности о конструкции и применении респирометра, предназначенного для физиологической характеристики активированной грязи в зависимости от степени нагрузки её различными примесями из сточных вод. Характеристика грязи дает возможность быстрой оценки степени загрязнения испытуемой среды и биодеградируемости загрязняющих веществ. На конкретном примере описывается способ определения, расчёт и графическое изобряжение скорости дыхания. На основе получающихся результатов можно оценивать период оптимальной акклиматизации активированной грязи к любому загрязняющему веществу из сточных вод.

Pentru caracterizarea stării fiziologice a nămolului activat, constituit din microorganisme obligat și facultativ, aerobe, precum și a elementelor viabile mono- și pluricelulare, se folosesc diverse metode: care se bazează pe determinări volumetrice, cunoscute fiind metodele Warburg, Burchhard, Hach etc., determinări paramagnetice, determinări enzimatice prin intermediul dehidrogenazelor și, mai recente, determinări electrochimice.

Concluziile desprinse din studierea literaturii de specialitate privind avantajele și dezavantajele metodelor amintite relevă unanim faptul că prin determinarea electrochimică a oxigenului molecular dizolvat în apă sau în medii apoase se obțin rezultate exacte și reproductibile într-un timp foarte scurt. S-au construit diferite tipuri de respirometre, bazate pe măsurarea electrochimică a consumului de oxigen molecular dizolvat în mediul de reacție. Rezultatele obținute atestă faptul că această metodă respirometrică se pretează cel mai bine pentru caracterizarea biochimică a nămolului, fiind posibilă estimarea rapidă a biodegradabilității substanțelor poluante din apele uzate supuse testării.

Din punct de vedere constructiv, tipurile de respirometre de acest gen sînt foarte asemănătoare, diferind doar volumele lor utile, materialele din care sînt confecționate, termostabilitatea conținutului, modul de injectare a probei, modul de înserare a traductorului electrochimic etc.

Calitatea superioară a unui respirometru de tipul „electrochimic" depinde în mare măsură de complexitatea modului de determinare a oxigenului molecular dizolvat, și anume de posibilitatea eliminării influenței temperaturii asupra rezultatelor obținute; măsurării independente a temperaturii mediului și

Biolog CSABA FARAGÓ și chim. ANA ROȘCA, Institutul de cercetări produse auxiliare organice — Mediaș.

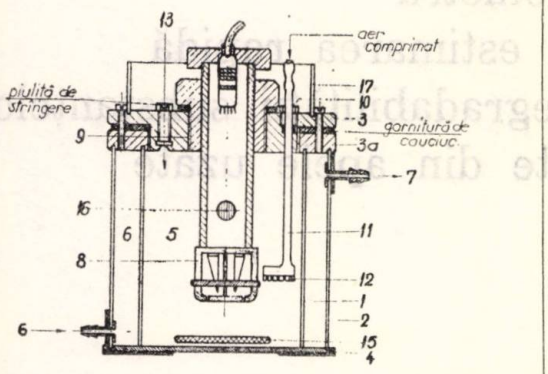


Fig. 1. Schema de principiu a respirometrului.

compensării influenţei temperaturii în orice moment al testărilor; compensării influenţei soluţiei apoase mai mult sau mai puţin concentrate în săruri anorganice (NaCl, KCN, Na_2S, etc.) şi a unor gaze solubile în apă (CO_2, H_2S, etc.).

În sistemul abordat, creşterea presiunii parţiale a bioxidului de carbon, produs în urma respiraţiei nămolului, în defavoarea presiunii parţiale a oxigenului molecular, dizolvat în limitele solubilităţii acestor gaze la temperaturile de testare, nu influenţează viteza specifică a respiraţiei. Concentraţia bioxidului de carbon dizolvat în mediu devine defavorabilă numai atunci cînd concentraţia oxigenului molecular ajunge sub valorile de 1,50—2,0 mg O_2/l, posibilitate ce se elimină prin reaerări ciclice.

Traductorul de oxigen nu este influenţat practic de presiunea parţială a bioxidului de carbon şi a azotului molecular sau de raportul dintre gazele aflate în aer şi dizolvate în suspensia apoasă. Influenţa bioxidului de carbon, care la sfîrşitul fiecărui ciclu se găseşte la o concentraţie relativ mică (mult sub limită toxică), nu influenţează negativ procesele fiziologice şi biochimice ale elementelor viabile constituente de nămol activat şi nici exactitatea măsurătorilor, deoarece bioxidul de carbon practic nu difuzează sau difuzează extrem de puţin prin membrana de politetrafluoroetilenă sau polietilenă, şi numai la temperaturi relativ ridicate (> 60°C). Azotul molecular prezent în suspensie apoasă este inert din toate punctele de vedere pentru microorganismele obligat aerobe heterotrofe.

În acest articol se vor da detalii privind constituirea şi folosirea unui respirometru de tip electrochimic, realizat şi experimentat în Institutul de cercetări produse organice, Mediaş.

Descrierea respirometrului

Corpul respirometrului (fig. 1) s-a confecţionat integral din polimetacrilat de metil, cu un volum util de 1 000 ml, alcătuit din doi cilindri *1*, *2*, transparenţi, închişi la capete prin plăcile *3a* şi *4*, ce se lipesc cu un adeziv epoxidic. Cei doi cilindri formează volumul util *5* al vasului şi, respectiv, spaţiul de termostatare *6*. Lichidul de termostatare, prin intermediul unui ultratermostat, închide circuitul, prin stuţurile *6* şi *7*, al spaţiului de termostatare. Prin orificiul *9* al capacului *3* se introduce traductorul *8*, destinat măsurării concentraţiei oxigenului molecular dizolvat [8]. Capacul *3* al respirometrului se strînge pe placa *3a*, asigurînd etanşarea, prin intermediul unei garnituri de cauciuc. Capacul este prevăzut cu trei orificii, aşezate radial la distanţe egale. Orificiul *10*, serveşte pentru introducerea conductei de aerare *11*, la al cărei capăt se află o frită de sticlă *12*. Injectarea probelor se poate face prin orificiul *13*, ce este obturat de un dop de cauciuc siliconic. Orificiul *14*, (care nu se vede în figura 1), cu posibilitate de închidere-deschidere rapidă, asigură evacuarea suspensiei din spaţiul *5*, în timpul înserării traductorului *8*, precum şi în timpul reaerării conţinutului testat. Omogenizarea suspensiei se realizează cu ajutorul unui agitator magnetic, prin intermediul satelitului *15*. Temperatura mediului testat se măsoară cu ajutorul unui termistor *16*, înglobat în corpul traductorului, care serveşte şi ca element de compensare primară, în timpul măsurării concentraţiei de oxigen. Gulerul *17*, lipit pe capacul *3*, serveşte pentru evitarea pierderii suspensiei în timpul aerării şi montării traductorului.

Modul de utilizare a respirometrului

Înainte de folosire, respirometrul se spală de 2—3 ori cu apă distilată, pentru îndepărtarea impurităţilor eventual rămase de la testările precedente, apoi se toarnă apă distilată în spaţiul de testare (circa 800—900 ml) şi se aşază satelitul pe fundul respirometrului. Respirometrul se aşază pe un agitator magnetic, al cărui rotor se reglează la o viteză de 50—60 rot./min. Această viteză nu se va modifica în timpul testării. Se inserează traductorul de oxigen, fără fixarea lui prin înşurubare, şi prin conducta de aerare se introduce aer comprimat, în prealabil filtrat, care prin frita de sticlă (*G 3*) se distribuie uniform în masa lichidului testat. Presiunea aerului comprimat se reglează prin intermediul unui rotametru de aer, pentru evitarea ruperii fritei de sticlă. Fixarea temperaturii mediului se va face după dorinţă, prin reglarea ultratermostatului. Dacă valoarea temperaturii reglate pe ultratermostat a atins aceeaşi valoare şi în spaţiul de testare, aerarea se întrerupe, fixînd prin înşurubare traductorul de oxigen.

Măsurarea concentraţiei oxigenului se va face în mod continuu, reglînd compensatorul secundar de temperatură la valoarea temperaturii măsurate în mediul testat.

La apa distilată aerată din vasul de testare se adaugă cîte un ml din soluţiile-tampon indicate pentru determinarea consumului biochimic de oxigen (conform STAS 6560—62) şi un volum de nămol activat, la care se determină conţinutul de substanţă uscată la 105°C.

Nămolul destinat testării se va spăla de 2—3 ori cu apă distilată şi apoi se va aera 2—3 ore. Nămolul astfel pregătit, se toarnă într-un cilindru gradat, completînd volumul total al suspensiei pînă la o valoare rotundă: 150, 200 sau 400 ml, cu apă distilată. Conţinutul cilindrului gradat se agită prin răsturnări repetate, înjumătăţîndu-se apoi volumul.

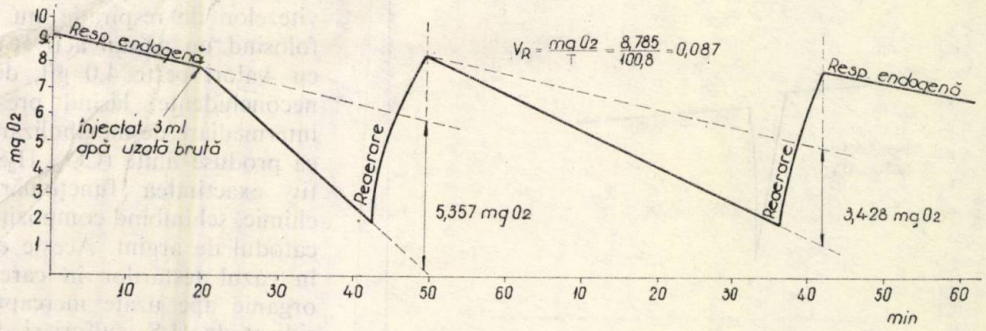


Fig. 2. Viteza de respirație a nămolului activat neadaptat.

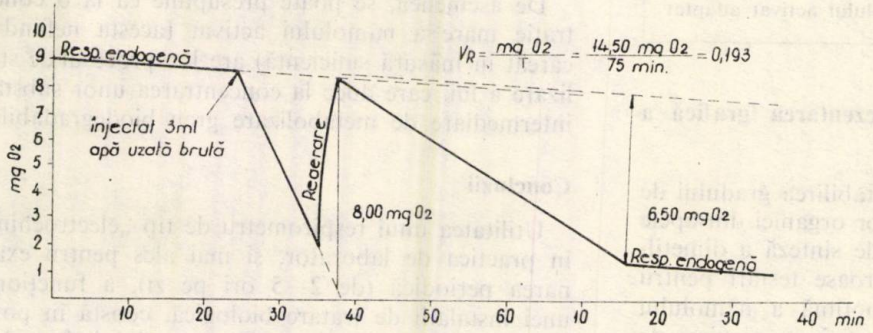


Fig. 3. Viteza de respirație a nămolului activat semiadaptat.

Cantitatea rămasă în cilindru se toarnă în respirometru, iar jumătatea cealaltă se filtrează pe un filtru cantitativ. Proba se aduce la pondere constantă (105°C), determinîndu-se cantitatea substanței uscate. Se întrerupe aerarea, iar spațiul de testare se completează cu apă distilată aerată pînă la eliminarea completă a bulelor de aer, apoi se fixează traductorul, prin înșurubarea lui, și se închide orificiul *14*. Dacă prin introducerea suspensiei de nămol activat și a apei distilate aerate concentrația oxigenului dizolvat scade sub 7,0 mg O_2/l, conținutul se reaerează pînă în apropierea limitei posibile a concentrației oxigenului dizolvat la temperatura mediului de testare.

După închiderea ermetică a respirometrului, se citește concentrația oxigenului indicat pe cadranul oxigenometrului (calibrat în mg O_2/l), și dacă este necesar se rectifică această valoare prin compensatorul de temperatură.

Determinarea vitezei de respirație

Citind valoarea concentrației oxigenului dizolvat în funcție de timp, se poate trasa curba vitezei de respirație endogenă. Aceasta se poate vizualiza direct prin comutarea paralelă a oxigenometrului la un înregistrator cu o sensibilitate maximă de 2 mV.

De obicei, în faza endogenă, consumul de oxigen se vizualizează printr-o dreaptă ușor descendentă, și nu sub formă de curbă (fig. 2).

Viteza consumului de oxigen se calculează după formula:

$$V_{CO} = \frac{dO_2}{dt}, \qquad (1)$$

iar respirația endogenă:

$$\frac{dO_2}{dt} = \alpha\, fm, \qquad (2)$$

unde:

dO_2/dt este viteza consumului de O_2;

α — un coeficient specific de respirație;

fm — substanța uscată a nămolului, activat mg sau g;

Pentru un interval de timp dat, aceasta se calculează după formula:

$$\frac{\Delta O_2}{\Delta t} = \alpha\, fm \qquad (3)$$

de unde viteza de respirație:

$$V_R = \frac{O_2}{t}\ [\text{mg}O_2/\text{min}] \qquad (4)$$

În cazul respirației endogene, înregistratorul trasează o dreaptă ușor ascendentă, dovadă că nămolul activat respiră uniform. După circa 10—15 min, interval în care valoarea consumului de oxigen nu depășește 1,5—2,0 mgO_2, urmează injectarea probei cu ajutorul unei seringi. În momentul injectării se deschide orificiul *14*, apoi se închide din nou și se urmărește scăderea concentrației oxigenului pînă la o valoare-limită de 2,0 mg O_2/l, cînd orificiul *14* se deschide și se începe reaerarea mediului pînă la o valoare oarecare, evitîndu-se suprasaturarea. Reaerarea este necesară numai în cazul cînd substratul organic încă nu s-a asimilat total, deci dreapta înscrisă de înregistrator nu este paralelă sau cvasiparalelă cu dreapta înscrisă de respirația endogenă inițială. Dacă respirația are caracterul respirației endogene inițiale, reaerarea nu este necesară, considerîndu-se epuizarea substratului organic injectat.

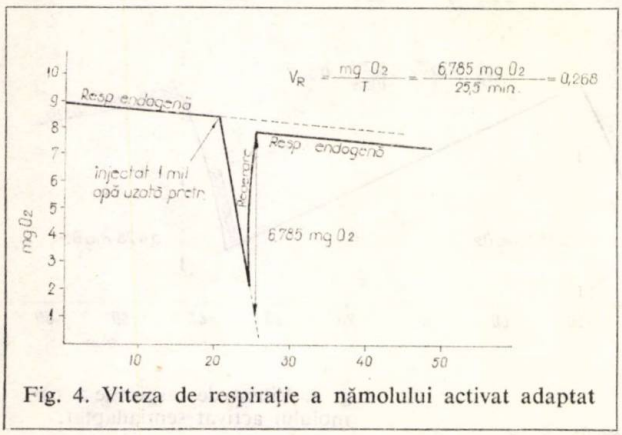


Fig. 4. Viteza de respirație a nămolului activat adaptat

Interpretarea rezultatelor și prezentarea grafică a vitezei de respirație

În cadrul cercetărilor privind stabilirea gradului de biodegradabilitate a constituenților organici din apele uzate provenite de la instalația de sinteză a dimetilformamidei, s-au efectuat numeroase testări pentru stabilirea duratei de adaptare optimă a nămolului activat, în vederea obținerii unei eficiențe maxime de biodegradare.

S-au efectuat trei serii de testări, determinîndu-se vitezele de respirații pentru:

— nămol activat neadaptat (fig. 2);
— nămol activat semiadaptat, 9 zile (fig. 3);
— nămol activat adaptat, 15 zile (fig. 4).

Din reprezentările grafice (cum de fapt reiese evident și din calculele efectuate), rezultă că viteza de respirație crește concomitent cu durata de aclimatizare a nămolului activat. Viteza de respirație, în cazul nămolului neadaptat, s-a putut evidenția numai prin reaerarea mediului testat, stabilindu-se că biodegradarea are loc pînă la o completă epuizare a substratului organic, însă într-un timp relativ lung.

În al doilea caz, s-a observat că adaptarea nămolului activat timp de 9 zile a avut un efect pozitiv asupra vitezei de respirație, deci și asupra timpului de metabolizare a substratului organic injectat.

Nămolul activat, testat zilnic, după a 9-a zi a arătat o creștere constantă a vitezei de respirație, pînă la a 15-a zi de adaptare. Determinările făcute după 15 zile au dat rezultate sensibil egale. În concluzie, s-a considerat ca suficientă durata de 15 zile de adaptare a nămolului activat.

Constatările au dovedit utilitatea folosirii unui astfel de respirometru, în scopul estimării gradului de biodegradabilitate a substanțelor poluante din apele uzate, al stabilirii stării fiziologice și a necesarului de timp de adaptare.

Din datele experimentale s-a observat că valorile vitezelor de respirație nu sînt influențate sensibil; folosind un nămol activat introdus în respirometru, cu valori peste 4,0 g/l, datele obținute au devenit neconcludente, lăsînd presupunerea că substanțele intermediare de metabolizare, inclusiv gazele rezultate ca produse finite (CO_2, H_2S, etc.), influențează negativ exactitatea funcționării traductorului electrochimic, schimbînd compoziția electrolitului și otrăvind catodul de argint. Aceste observații au fost evidente în cazul testărilor în care s-au folosit ca substrat organic ape uzate mercaptanice cu conținut relativ ridicat de H_2S, sulfuri și disulfuri organice.

De asemenea, se poate presupune că la o concentrație mare a nămolului activat (acesta nefiind încărcat în măsură suficientă) are loc procesul de stabilizare a lui, care duce la concentrarea unor substanțe intermediare de metabolizare greu biodegradabile.

Concluzii

Utilitatea unui respirometru de tip „electrochimic" în practica de laborator, și mai ales pentru examinarea periodică (de 2—5 ori pe zi), a funcționării unei instalații de tratare biologică, constă în posibilitatea de determinare rapidă a gradului de poluare și de biodegradabilitate a substanțelor poluante dintr-un influent oarecare.

Se poate sesiza în timp util apariția șocurilor de substanțe poluante toxice în stațiile de epurări biologice, care pe lîngă apele uzate menajere, cu o încărcare organică zilnică relativ uniformă, primesc și apele uzate industriale, mai puțin sau mai mult toxice, care provoacă uneori compromiterea funcționării normale a stațiilor de epurări.

Realizarea practică a unui astfel de respirometru nu necesită investiții mari, iar exploatarea lui poate fi controlată de către un operator instruit, interpretarea rezultatelor și luarea măsurilor rămînînd în seama personalului de îndrumare.

Întreținerea respirometrului propriu-zis necesită intervenții neînsemnate, iar traductorul electrochimic și aparatura de măsurare necesită controale periodice la intervale de 5—6 luni, care constau în schimbarea electrolitului și a membranei traductorului electrochimic.

Bibliografie

1. RYDER, R. A. Water Research, Pergamon Press, 6, 1972, p. 441.
2. CARRIT, D. E. și KANWISHER, J. W. Analyt. Chem., 31, 1959, p. 5.
3. REED, K. C. Analytical Biochemistry, 50, 1972, p. 106.
4. LAMB, J. C., WESTGARTH, W. C., ROGERS, J. L. și VERNIMMEN, A. P. J. W.P.C.F. 36, nr. 10, 1964, p. 1263.
5. WHEATLAND, A. B. și LLOYD, R., Laboratory Practice, 4, 1955, p. 6.
6. VERNIMMEN, A. P., HENKEN, E. R., și LAMB, J. C. J. W.P.C.F., 39, nr. 6, 1967, p. 1 006—1 020.
7. BUSCH, A. W., GRADY, L., jr., RAO, T. S. și SWILLEY, E. L. J. W.P.C.F., 34, 4, p. 354 (1962).
8. FARAGÓ, CS. F. și RUSU, C., Brevet R. S. România, nr. 67068 din 08. 02. 1975.

Intrat în redacție: 20. X. 1978

ALECSANDRU PAVEL
LUCIAN RIZEA

Acordarea electrotensometrică a tiranților rezervoarelor sferice

C.Z. 66.025

Se prezintă rezolvarea practică originală a problemei acordării tiranților (tendoanelor) rezervoarelor sferice, prin metoda tensometriei electrice rezistive, în fapt lucrarea privind determinarea (controlată și asistată de aparatura electronică adecvată) a forței de pretensionare din tiranți. Pornindu-se de la principiile de bază ale tensometriei electrice rezistive, sînt redate etapele principale ale acordării, la același nivel, a tuturor tiranților sistemelor de rezemare punctuală, discretă, ale rezervoarelor sferice.

It is presented an original practical solution to the problem of pre-stressing the tighteners of the spheric tanks by the method of resistive electric tensometry. In fact the paper deals with the controlled determination of the pre-tensioning force in the tighteners by means of suitable electronic instrumentation. Starting from the basic principle of resistive electric tensometry, there are given the main stages of pre-stressing at the same level of the tighteners of the discrete pointwise supporting systems of the spheric tanks.

Излагается практическое, своеобразное решение настройки затяжек сферических емкостей методом резистивной электротензиометрии. Принцип метода сводится к контролируемому при помощи надлежащей электронной аппаратуры определению усилий напряжения в затяжках. Исходя из основных принципов резистивной электрической тензиометрии разрабатывались главные этапы настройки, на одинаковом уровне, всех затяжек систем точечной, дискретной опоры сферических резервуаров.

Rezervoarele sferice pentru depozitarea gazelor lichefiate tehnice, de concepție și construcție românească (fig. 1), sînt rezemate pe stîlpi tubulari verticali, sudați la mantaua sferică într-o zonă subecuatorială (la tipurile ceva mai vechi) sau ecuatorială (la tipurile recente), în ambele cazuri rezemarea fiind discretă.

Pentru a se asigura conlucrarea spațială a tuturor stîlpilor (picioarelor) acestui sistem de rezemare și, implicit, a construcției metalice în întregul ei ansamblu, sub acțiunea sarcinilor orizontale (eoliene, seismice etc.), stîlpii respectivi se solidarizează între ei prin intermediul unor perechi de contravîntuiri *(tiranți* sau tendoane). Pentru exemplificare, în figura 2 și tabelul 1 este prezentat tirantul, cu caracteristicile sale principale, care intră în alcătuirea sistemului de rezemare a unui rezervor sferic de 1000 m³.

Tiranții trebuie să fie acordați, atît la punerea în funcțiune, cît și după anumite încercări, accidente, revizii etc. ale rezervoarelor sferice, operația respectivă de acordare constînd, în principal, din realizarea unei aceleiași forțe de pretensionare în toți tiranții sistemului de rezemare corespunzător [1].

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL și ing. LUCIAN RIZEA, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE TIRANȚILOR REZERVORULUI SFERIC DE 1000 m³

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii		Valoarea
1	Numărul tiranților		20
2	Lungimea tiranților (distanța dintre axele bolțurilor), mm	maximă	4720±10
		minimă	4420±10
3	Diametrul tiranților (valoarea medie), mm		50

Deoarece măsurarea directă a forței de pretensionare din tiranți este foarte dificilă, în această lucrare se face apel la metoda tensometriei electrice rezistive, care asigură determinarea indirectă a forței respective, prin intermediul măsurării efectelor acesteia, adică prin măsurarea deformațiilor de natura unor lungiri.

Întrucît solicitarea tirantului, sub acțiunea forței de pretensionare, se impune să aibă loc în stadiul

[1]. PAVEL A., St. Cerc. Mec. Apl., **38**, nr. 4 și 5, 1979, p. 537–555 și 717–730; Rev. Chimie, **30**, nr. 142, 1979, p. 1256.

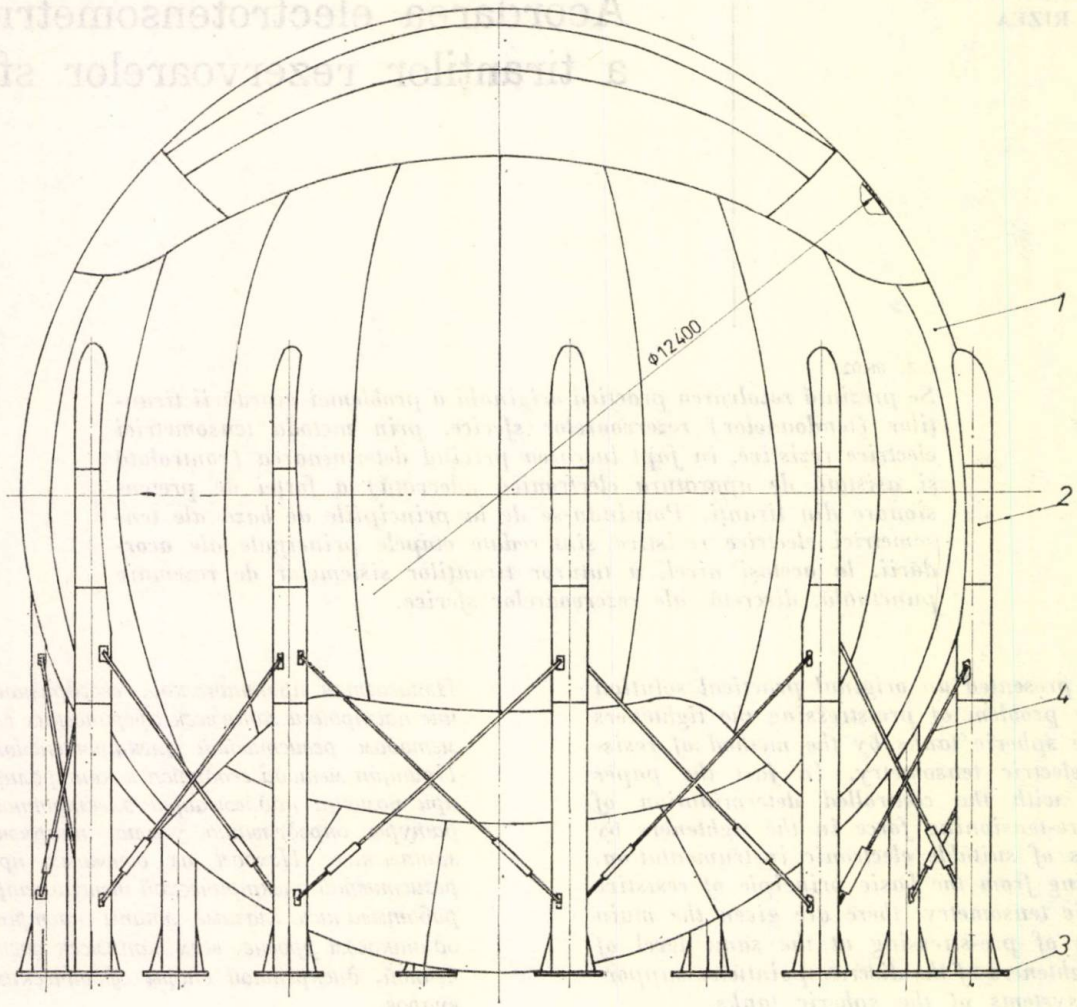


Fig. 1. Rezervorul sferic românesc de 1000 m³. Variantă:

1 — mantaua sferică; *2* — stîlpii metalici tubulari (picioarele) de susținere; *3* — plăcile de rezemare pe fundații (tălpile picioarelor); *4* — tiranții (tendoanele).

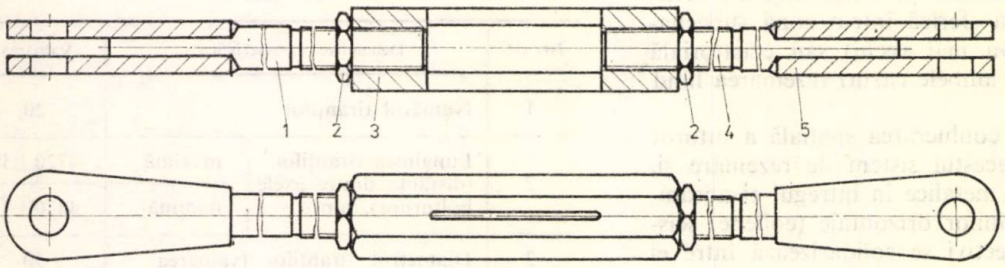


Fig. 2. Ansamblul tirantului (tendonului):

1 — tirantul lung; *2* — contrapiuliță; *3* — mufa (piuliță) întinzătoare; *4* — tirantul scurt; *5* — urechea (furca) tirantului.

elastic al oțelului din care el este confecționat, este valabilă clasica lege a lui Hooke:

$$\sigma_{PT} = E\varepsilon_{PT}, \tag{1}$$

în care efortul unitar normal σ_{PT}, care apare ca urmare a acțiunii forței de pretensionare F_{pt}, orientate axial, are expresia:

$$\sigma_{PT} = \frac{F_{PT}}{A}, \tag{2}$$

astfel că din formulele (1) și (2) rezultă:

$$\varepsilon_{PT} = \frac{4\,F_{PT}}{\pi E d^2}. \tag{3}$$

Considerînd modulul de elasticitate longitudinal la valoarea sa de referință $E = 2{,}1 \cdot 10^5$ N/mm², pentru deformația specifică de pretensionare (acordare) ε_{PT} în μm/m (așa cum aceasta rezultă direct, prin măsurări electrotensometrice), se obține următoarea formulă finală de lucru:

$$\varepsilon_{PT} = 6{,}063\,\frac{F_{PT}}{d^2}, \quad [\mu m/m] \tag{4}$$

aici F_{pt} introducîndu-se în N, iar d în mm.

Avîndu-se în vedere numărul relativ mare de traductoare tensometrice rezistive (TTR), ale căror indi-

cații privind deformațiile specifice ε se urmăresc direct cu aparatura tensometrică, sistemul de măsurare care se recomandă a fi utilizat, în operația de acordare electrotensometrică, este cel prin „metoda de zero" sau prin „punte echilibrată", acest sistem avînd avantajul rezultatelor independente ale variațiilor tensiunii electrice de alimentare și permițînd utilizarea unor cutii de comutare simple, cu un număr mare de legături exterioare. Potrivit acestui sistem, deformația specifică ε rezultă din diferența indicațiilor punții tensometrice, adică:

$$\varepsilon = \varepsilon_{cit} = i_1 - i_0. \qquad (5)$$

În vederea aplicării traductoarelor tensometrice rezistive, pe fața laterală (partea inferioară) a fiecărui tirant, mecanic, se curăță o zonă suficientă pentru aplicarea traductorului activ, a contactului intermediar și a plăcuței cu traductorul compensator. Pentru această operație se utilizează, după caz, polizorul portativ, pila sau piatra de carborund și hîrtia cu emeri. Apoi, suprafața respectivă se curăță chimic, utilizîndu-se alcoolul etilic pentru îndepărtarea urmelor de umezeală și acetona tehnic pură pentru degresare.

Locul în care și direcția după care se aplică traductoarele tensometrice rezistive (TTR) active constituie, însă, o problemă destul de importantă, deoarece indicația i_0 nu trebuie să fie deloc afectată — printre altele — de săgeata pe care tirantul, sub acțiunea greutății proprii, o face în raport cu axa, ideal geometrică (fig. 3), care unește centrele bolțurilor de prindere. Traductorul TTR activ, aplicat pe una din coame (zona fibrelor comprimate sau întinse în urma efectului relatat anterior), afectează deformații suplimentare de compresiune, respectiv de întindere, care, evident, alterează rezultatele măsurărilor. De altfel, experiențele efectuate pe teren, prin manevrarea tirantului — în planul a doi stîlpi — după direcția indicată în figura 3, au indicat deformații specifice suplimentarea de circa $\pm$ 150—200 μm/m.

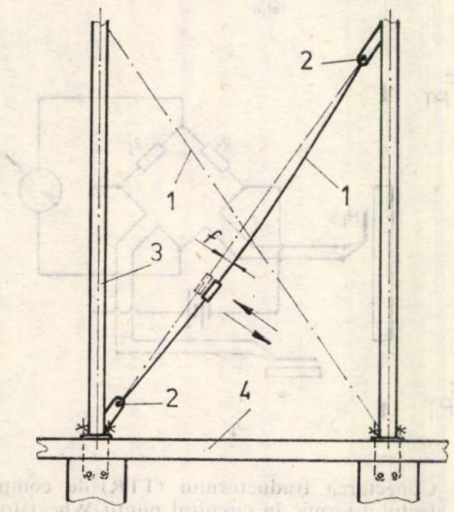


Fig. 3. Săgeata tirantului sub acțiunea greutății sale proprii:
1 — tirantul; *2* — bolțurile; *3* — stîlpul; *4* — inelul de beton armat.

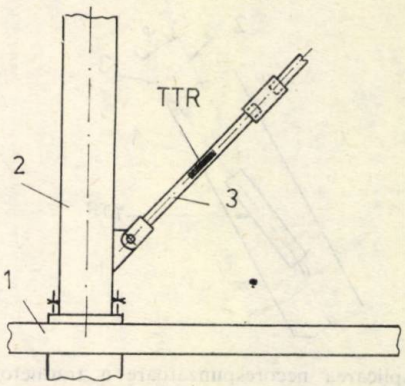


Fig. 4. Aplicarea traductorului tensometric rezistiv (TTR) activ pe fața laterală a tirantului:
1 — inelul de beton armat; *2* — stîlpul; *3* — tirantul.

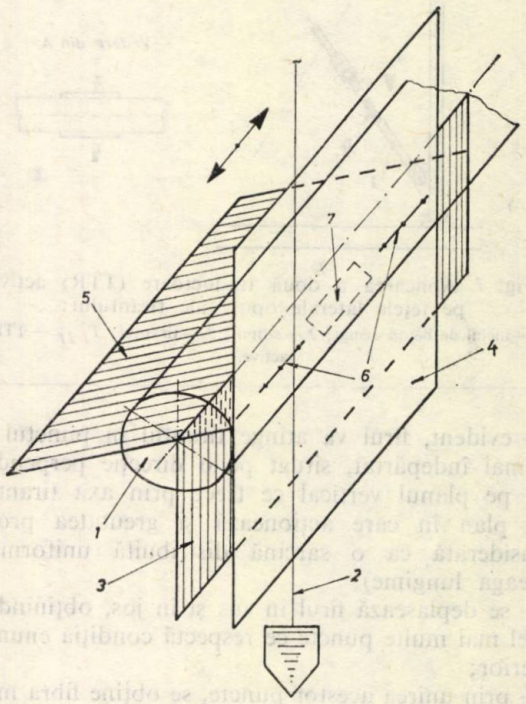


Fig. 5. Trasarea fibrei medii nedeformate la încovoierea sub acțiunea greutății proprii a tirantului:
1 — tirantul; *2* — „firul inextensibil" cu plumb; *3* — planul (vertical) în care acționează greutatea tirantului; *4* — planul tangent la suprafața exterioară a tirantului, în care se deplasează firul cu plumb; *5* — planul fibrelor medii nedeformate; *6* — fibra medie nedeformată; *7* — locul unde se aplică traductorul (*TTR*) activ.

Pentru evitarea efectului nedorit al încovoierii tirantului, sub acțiunea greutății sale proprii, traductoarele TTR active trebuie aplicate pe una dintre fețele laterale ale tirantului dat, după fibra medie nedeformată, care se găsește într-un plan vertical, tangent la suprafața laterală (fig. 4).

Metoda folosită pentru determinarea fibrei medii nedeformate la încovoierea, sub acțiunea greutății proprii, a tirantului constă în următoarele:

— cu tirantul în bolțuri, de fața sa laterală — — în zona pregătită mecanic și chimic —, se alătură un „fir inextensibil" cu o greutate de plumb la capăt (fig. 5);

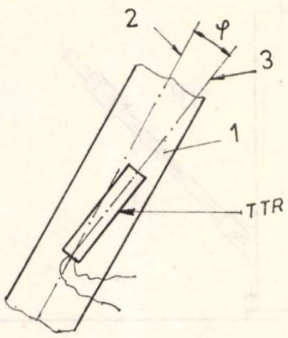


Fig. 6. Aplicarea necorespunzătoare a traductorului tensometric rezistiv (TTR) activ:
1 — tirantul; *2* — direcţia principală (axa tirantului); *3* — direcţia pe care s-a aplicat, greşit, TTR activ.

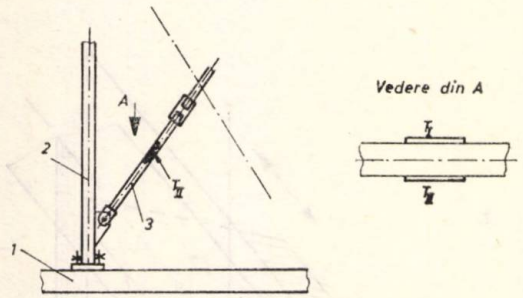


Fig. 7. Aplicarea a două traductoare (TTR) active pe feţele laterale opuse ale tirantului:
1—inelul de beton armat; *2* — stîlpul; *3* — tirantul; $T_{I,II}$ — TTR active.

— evident, firul va atinge tirantul în punctul său cel mai îndepărtat, situat pe o direcţie perpendiculară pe planul vertical ce trece prin axa tirantului dat, plan în care acţionează şi greutatea proprie (considerată ca o sarcină distribuită uniform pe întreaga lungime);

— se deplasează firul în sus şi în jos, obţinîndu-se astfel mai multe puncte ce respectă condiţia enunţată anterior;

— prin unirea acestor puncte, se obţine fibra medie nedeformată la încovoiere, care se găseşte într-un plan median, perpendicular atît pe planul vertical în care acţionează greutatea proprie, cît şi pe planul vertical în care se deplasează firul cu plumb.

Prin această metodă, dacă aplicarea TTR activ se face cu mare atenţie, în urma acţionării tirantului după direcţia indicată în figura 3, valoarea indicaţiei i_0 rămîne, practic, neschimbată. Dacă, însă, aplicarea TTR activ se face pe o direcţie ce face un unghi φ cu direcţia principală (axială) (fig. 6), atunci deformaţia specifică pe direcţia aplicată ε este diferită de valoarea deformaţiei specifice corespunzătoare direcţiei principale ε_1, conform relaţiei:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \cos^2\varphi, \qquad (6)$$

astfel că, pentru un tirant cu diametrul de circa 50 mm, supus unei forţe de pretensionare ce produce o deformaţie specifică reală $\varepsilon_{PT} = \varepsilon_1 = 500$ μm/m, deformaţia specifică ε, corespunzătoare unei direcţii ce se abate cu $\varphi = 10°$ faţă de direcţia principală, are valoarea $\varepsilon = 485$ μm/m.

Diferenţa $\varepsilon_1 - \varepsilon = 15$ μm/m reprezintă o eroare de numai 3%, însă aceasta poate reprezenta efectul unei forţe de 5000—6000 N, ceea ce nu este deloc neglijabil şi justifică importanţa trasării cît mai exacte a direcţiei principale, care, pentru tiranţii rezervoarelor sferice în discuţie, coincide cu fibra medie nedeformată la încovoiere sub acţiunea greutăţii proprii.

În cazul rezervoarelor la care, în urma montării defectuoase, tiranţii-pereche (dintre doi stîlpi de susţinere consecutivi) se ating, distorsionîndu-se reciproc, pe feţele laterale opuse ale fiecărui tirant se vor aplica cîte două traductoare (TTR) active (fig. 7), astfel că un traductor va acumula efectul de compresiune al încovoierii, iar celălalt — efectul de întindere concordant, deformaţia specifică corespunzătoare forţei axiale de pretensionare fiind, aşadar:

$$\varepsilon_{PT} = \frac{\varepsilon_I + \varepsilon_{II}}{2}. \qquad (7)$$

Pentru eliminarea efectului secundar al încovoierii, se poate utiliza, de asemenea, şi montajul cu patru traductoare (TTR) active pe fiecare tirant —

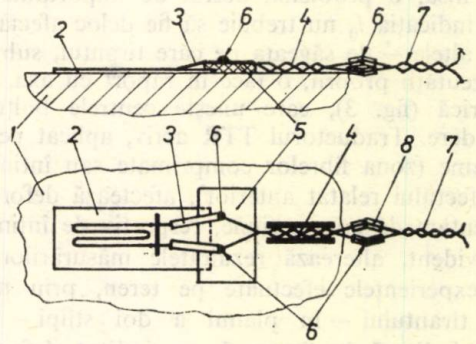


Fig. 8. Conectarea traductorului (TTR) activ la contactul intermediar şi la conductoarele de legătură:
1 — tirantul; *2* — TTR activ; *3* — terminalele traductorului activ; *4* — contactul intermediar; *5* — chitul (cu rol de izolator electric pentru legăturile metalice); *6* — punctele de lipitură; *7* — conductoarele de legătură; *8* — tubul din PVC pentru izolarea contactelor.

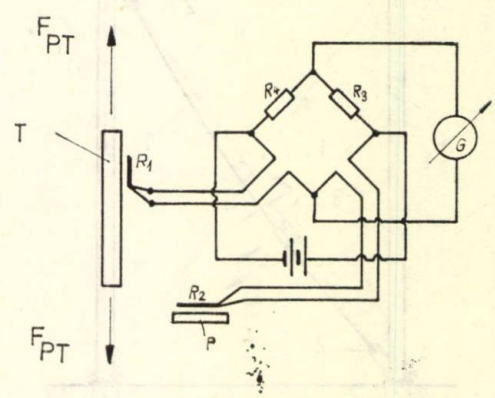


Fig. 9. Conectarea traductorului (TTR) de compensare a efectului termic în circuitul punţii Wheatstone:
R_1 — TTR activ; R_2 — TTR de compensare; T — tirantul; P — plăcuţa (de compensare); G — instrumentul de măsurare (galvanometrul); R_3, R_4 — rezistenţele interioare ale circuitului.

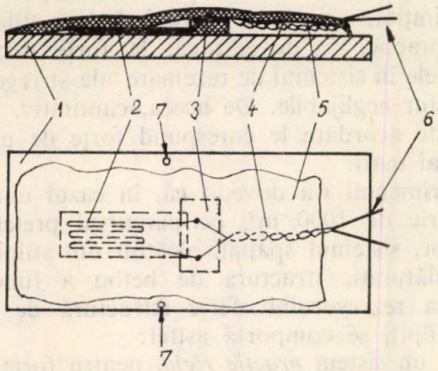


Fig. 10. Traductorul (TTR) de compensare:
1 — plăcuța; *2* — traductorul (TTR) de compensare; *3* — chitul izolator electric; *4* — contactul intermediar; *5* — chitul de protecție anticlimatică; *6*—capetele de conexiune ale contactului intermediar: *7* — orificiile pentru prinderea (legarea) plăcuței la tirant.

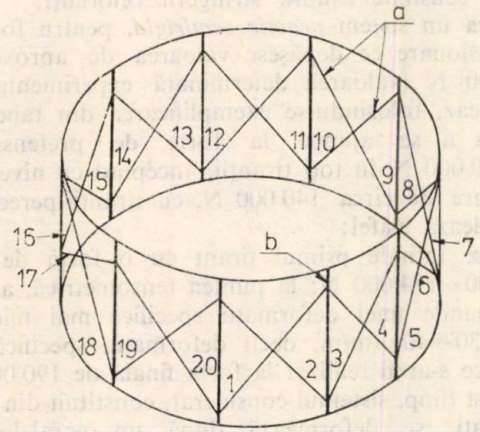


Fig. 11. Marcarea tiranților rezervorului sferic:
a — tiranții; *b* — stîlpul de susținere.

două în lungul generatoarei și două în direcții transversale. Este, însă, neîndoios că acest din urmă montaj se execută mai dificil și mai costisitor.

După aplicarea definitivă a traductoarelor, se procedează la aplicarea contactelor intermediare, executîndu-se apoi conectarea la conductoarele de legătură (fig. 8).

De menționat că, dată fiind amplasarea rezervoarelor sferice pe platformele petrochimice, atmosfera înconjurătoare este mai întotdeauna umedă și, pe timp răcoros sau friguros, vaporii condensează, generînd o serie de efecte dăunătoare. De aceea, pentru prevenire și protejare, în general, pe tot timpul aplicării traductoarelor (TTR) active, se utilizează un uscător electric, iar după aplicare se folosește chitul protector contra umezelii.

În operația de acordare electrotensometrică, compensarea efectului temperaturii mediului ambiant se realizează, de regulă, cu ajutorul unui traductor tensometric rezistiv de compensare, conectat într-un braț al punții Wheatstone (fig. 9). Acest traductor (notat cu R_2) este identic cu cel activ (notat cu R_1), aplicat pe tirantul T, pentru măsurarea deformației specifice de pretensionare (acordare) și se lipește, cu același adeziv, pe un element P (plăcuță, profil oarecare) separat, confecționat din materialul de bază al tirantului.

Elementul cu traductorul de compensare (fig. 10) este plasat astfel, încît acesta să afecteze aceeași variație de temperatură ca și TTR activ, însă fără ca el să fie solicitat mecanic.

Dacă se dorește o precizie mai mare a măsurărilor, atunci traductorul compensator se aplică tot pe tirantul solicitat, lîngă TTR activ, orientîndu-se perpendicular pe direcția acestuia din urmă (sau utilizîndu-se o rozetă cu două traductoare perpendiculare), în care caz deformația specifică de pretensionare se determină cu formula:

$$\varepsilon_{PT} = \frac{\varepsilon_{clt}}{1 + \mu} . \qquad (8)$$

După marcarea tiranților (fig. 11), se procedează la conectarea TTR active și de compensare la aparatura tensometrică (fig. 12), aceasta realizîndu-se prin intermediul unor conductoare, corespunzătoare cerințelor tensometriei, numerotate (pentru o ușoară identificare) la ambele capete. Este recomandabil ca, înainte de conectarea la traductoare și la cutia de comutare, conductoarele să se înfășoare, de cîteva ori, în jurul unor obiecte fixe (tiranți etc.), pentru a

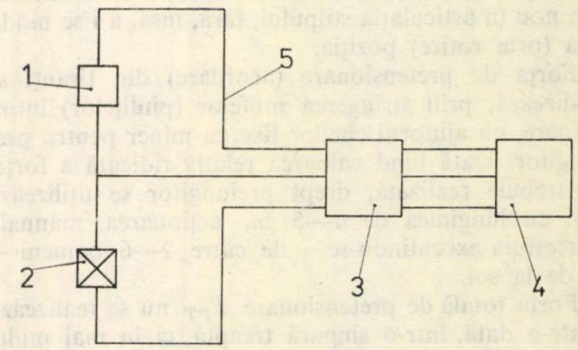


Fig. 12. Schema-bloc de acordare electrotensometrică:
1 — TTR activ; *2* — TTR de compensare; *3* — cutia de comutare; *4* — puntea tensometrică; *5* — conductoarele de legătură.

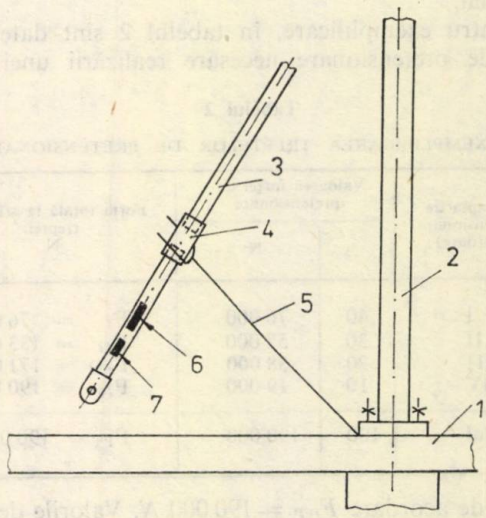


Fig. 13. Sprijinirea tirantului, în vederea determinării indicației de zero:
1 — inelul de beton armat al fundației; *2* — stîlpul de susținere; *3* — tirantul; *4* — mufa întinzătoare; *5* — furca pentru sprijinire; *6* — TTR activ; *7* — TTR de compensare.

se evita smulgerea lor accidentală şi, implicit, ratarea operaţiei de acordare.

Operaţia propriu-zisă de pretensionare şi acordare se începe prin determinarea indicaţiei de zero i_0, în care scop se procedează la descărcarea tiranţilor slăbindu-se mufa (piuliţa) întinzătoare. De remarcat că acest mod de determinare este relativ imprecis, deoarece slăbirea tiranţilor este arbitrară şi subiectivă, fiind lăsată la aprecierea celui care o execută. Din păcate, această variantă este singura posibilă, în cazul cînd tiranţii sînt blocaţi în bolţuri (articulaţii) sau cînd urechile de prindere ale acestora sînt sudate direct la stîlpii de rezemare (soluţie constructivă nerecomandabilă, dar întîlnită, în unele situaţii, pe platformele petrochimice).

Singura alternativă certă privind determinarea corectă a indicaţiei i_0 constă din eliberarea tirantului în articulaţia inferioară, eliminîndu-se astfel posibilităţile tensionării (comprimării sau întinderii) reziduale. Mai mult, pentru a elimina şi efectele unei eventuale aplicări necorespunzătoare a traductorului (TTR) activ, se recomandă sprijinirea tirantului respectiv într-o furcă, în dreptul mufei întinzătoare, aşa cum se indică în figura 13. După înregistrarea indicaţiei de zero, tirantul în discuţie se montează din nou în articulaţia stîlpului, fără, însă, a i se modifica (prin rotire) poziţia.

Forţa de pretensionare (acordare) din tiranţi se realizează, prin strîngerea mufelor (piuliţelor) întinzătoare, cu ajutorul cheilor fixe cu mîner pentru prelungitor. Dată fiind valoarea relativ ridicată a forţei ce trebuie realizată, drept prelungitor se utilizează ţevi cu lungimea de 4—5 m, acţionarea manuală a acestuia executîndu-se — de către 2—6 oameni — — de la sol.

Forţa totală de pretensionare F_{PT} nu se realizează dintr-o dată, într-o singură treaptă, ci în mai multe trepte, dată fiind valoarea ei ridicată, pentru fiecare treaptă procedîndu-se la acordarea tuturor tiranţilor.

Numărul treptelor de pretensionare şi valorile cantitative şi procentuale ale forţei F_{PT} se aleg în funcţie de nivelul maxim al acordării ce trebuie realizată în final.

Pentru exemplificare, în tabelul 2 sînt date treptele de pretensionare necesare realizării unei forţe

Tabelul 2

EXEMPLIFICAREA TREPTELOR DE PRETENSIONARE

Treapta de pretensionare (acordare)	Valoarea forţei de pretensionare		Forţa totală la sfîrşitul treptei, N
	%	N	
I	40	76 000	F_I = 76 000
II	30	57 000	F_{II} = 133 000
III	20	38 000	F_{III} = 171 000
IV	10	19 000	F_{IV} = 190 000
Total	100	190 000	F_{PT} = 190 000

finale de acordare $F_{PT} = 190\,000$ *N*. Valorile descrescătoare ale treptelor au fost alese astfel, deoarece, aşa cum s-a constatat experimental, cu cît nivelul de la care începe o nouă treaptă este mai ridicat, cu atît influenţa pe care o produce strîngerea unui tirant asupra celorlalte (în special vecine) se face mai mult simţită, acordarea devenind mai dificilă. De altfel, practic, s-a dovedit că, la forţe mici, interinfluenţele în sistemul de rezemare ale strîngerii unui tirant sînt neglijabile. De aceea, cantitativ, primelor trepte de acordare le corespund forţe de pretensionare mai mari.

Experimental s-a dovedit că, în cazul unui rezervor sferic de 1000 m³, pe parcursul pretensionării tiranţilor, sistemul spaţial, alcătuit din stîlpii consecutiv alăturaţi, structura de beton a fundaţiei şi mantaua rezervorului sferic (structură de legătură între stîlpi), se comportă astfel:

— ca un sistem *practic rigid*, pentru forţe de pretensionare ce nu depăşesc nivelul de 140 000 N; în acest caz, strîngerea tiranţilor consecutivi se execută realizîndu-se, pe rînd, în fiecare, nivelul maxim al forţei menţionate, deoarece strîngerea unuia nu are efecte sensibile asupra strîngerii celorlalţi;

— ca un sistem *practic semirigid*, pentru forţe de pretensionare ce depăşesc valoarea de aproximativ 140 000 N (valoarea determinată experimental); în acest caz, folosindu-se exemplificarea din tabelul 2, pentru a se ajunge la forţe de pretensionare de 190 000 N în toţi tiranţii, începînd cu nivelul de acordare de circa 140 000 N, cu tiranţii-pereche se procedează astfel:

a) se întinde primul tirant cu o forţă de circa 172 000—174 000 N; la puntea tensometrică, aceasta corespunde unei deformaţii specifice mai mici, cu circa 30—40 μm/m, decît deformaţia specifică maximă ce s-ar fi realizat la forţa finală de 190 000 N; în acest timp, sistemul considerat, constituit din stîlpii alăturaţi, se deformează după un paralelogram, bineînţeles la scara corespunzătoare;

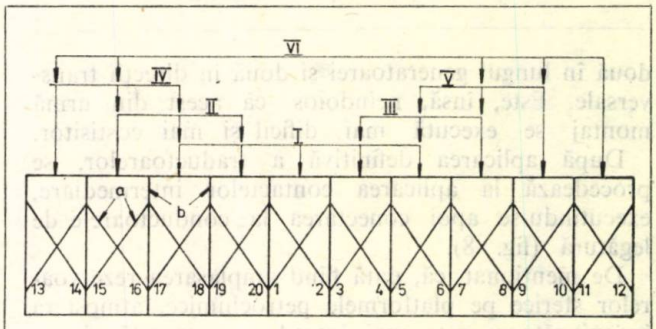


Fig. 14. Schema de acordare a tiranţilor unui rezervor sferic de 1000 m³. Variantă:
a — tiranţii; *b* — stîlpii de susţinere.

Etapa de strîngere	Pretensionarea tiranţilor-pereche	Verificarea pretensionării în tiranţii-pereche	Strîngerea definitivă a contrapiuliţelor tiranţilor-pereche
I	1—2 ; 3—4 19—20; 17—18 5—6	1—2; 3—4 19—20	1—2
II	15—16	19—20; 17—18	19—20
III	7—8	3—4 ; 5—6	3—4
IV	13—14	17—18; 15—16	17—18
V	9—10	5—6 ; 7—8	5—6
VI	11—12	7—8 ; 9—10	15—16; 13—14

Tabelul 3

SCHEMA DE ACORDARE A TIRANȚILOR

Etapele de strîngere	I		II		III		IV		V	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Tirantul nr.	1;2	11;12	17;18	7;8	15;16	5;6	19;20	9;10	13,;14	3;4

b) se întinde al doilea tirant, pînă se atinge valoarea maximă a forței de pretensionare (de 190 000 N); în acest timp, tirantul anterior continuă să fie întins, astfel că, se ajunge în final, aproximativ, la același nivel al forței de acordare, sistemul revenind — practic — la forma geometrică inițială.

Așadar, la forțe de pretensionare mari este recomandabil ca, în ultimele trepte de acordare, să se facă asemenea încercări (cu cîte doi tiranți-pereche), aceasta pentru a se asigura o reușită deplină a întregii lucrări.

Realizarea acordării uniforme a tuturor tiranților unui rezervor sferic, pentru un anumit nivel de forță, este posibilă numai dacă se ține seamă de influențele reciproce care apar pe parcursul pretensionării, în care scop se aplică, după caz, diferite scheme de acordare, în funcție de valoarea forței F_{PT}. Astfel, pentru un rezervor sferic de 1000 m³, sprijinit pe 10 stîlpi asigurați prin tiranți pretensionați la o forță de peste 150 000 N, în tabelul 3 sînt date — avîndu-se în vedere notațiile din figura 11 — — etapele pretensionării celor 10 perechi de tiranți în cadrul unei anumite scheme de acordare. Pentru același tip de rezervor, însă în condițiile unor forțe de pretensionare de pînă la circa 100 000 N, în figura 14 este prezentată o schemă rapidă de acordare.

În figura 15 este dată o schemă aplicabilă și recomandabilă pentru acordarea tiranților rezervoarelor sferice de 1000 m³, cu 10 perechi de tiranți, în condițiile unor forțe de pretensionare de peste 100 000 N.

De precizat că, indiferent de schema adoptată, abaterile de la valoarea nominală a forței de pretensionare, apărute ca urmare a interinfluențării tiranților întinși, în cadrul sistemului de rezemare, se corectează după fiecare treaptă de acordare și, mai ales, în finalul lucrărilor de acordare.

Asigurarea menținerii în timp a forței de pretensionare din tiranți se realizează prin strîngerea corespunzătoare a contrapiulițelor, existente la ambele capete ale mufelor întinzătoare (fig. 2). Pentru urmărirea periodică a unor eventuale autoslăbiri ale mufei întinzătoare, față de contrapiulițe, pe sistemul mufă-contrapiuliță se realizează o crestătură continuă de control.

Notații

d reprezintă diametrul tirantului în dreptul traductorului tensometric rezistiv activ aplicat, mm;

$A = \frac{\pi d^2}{4}$ — aria secțiunii transversale a tirantului, corespunzătoare locului de aplicare a traductorului tensometric rezistiv activ, mm²;

φ — unghiul făcut de axa tirantului (direcția principală corespunzătoare solicitării de întindere axială) cu o direcție oarecare, de aplicare a traductoarelor tensometrice rezistive active, grd;

ε — deformația specifică corespunzătoare solicitării de întindere, μm/m;

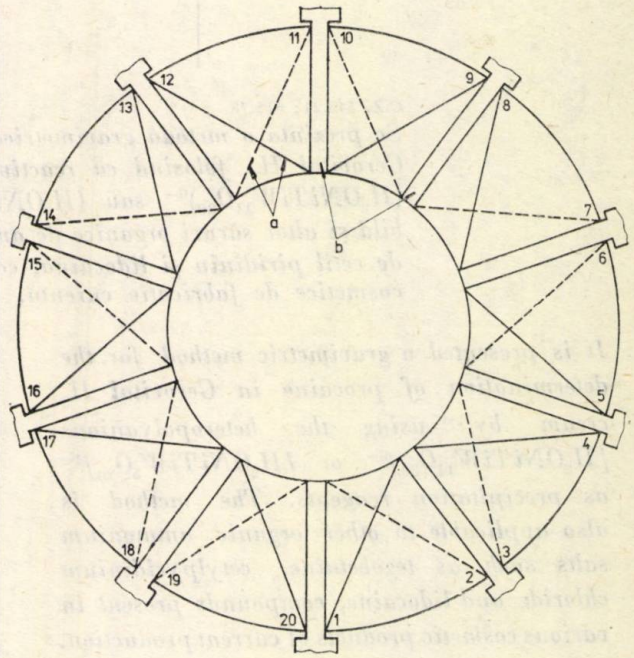


Fig. 15. Schema de acordare a tiranților unui rezervor sferic de 1000 m³. Variantă:

a — tiranții; *b* — stîlpii de susținere;
——— tiranții care se acordează în prima etapă;
····· tiranții care se acordează în a doua etapă.

ε_{PT} — deformația specifică de pretensionare, corespunzătoare forței maxime de pretensionare, μm/m;

ε_{clt} — deformația specifică curentă, citită la puntea tensometrică, μm/m;

ε_1 — deformația specifică corespunzătoare direcției principale (axa tirantului), μm/m;

ε_i — deformația specifică corespunzătoare solicitării suplimentare de încovoiere, μm/m;

$\varepsilon_I = \varepsilon_{PT} + \varepsilon_i$ — deformația specifică afectată de fibra tirantului, întinsă suplimentar la încovoiere, μm/m;

$\varepsilon_{II} = \varepsilon_{PT} - \varepsilon_i$ — deformația specifică afectată de fibra tirantului, comprimată suplimentar la încovoiere, μm/m;

i_0 — indicația punții tensometrice înainte de încărcarea tirantului, respectiv indicația de zero;

i_1 — indicația punții tensometrice după încărcarea tirantului;

F_{PT} — forța de pretensionare, N;

σ_{PT} — efortul unitar (normal) de pretensionare, N/mm²;

E — modulul de elasticitate longitudinal al materialului de bază al tirantului, N/mm²;

μ — coeficientul lui Poisson pentru materialul de bază al tirantului;

TTR — prescurtarea utilizată curent pentru traductorul tensometric rezistiv.

Intrat în redacție: 30.XII.1980.

RODICA VĂȚULESCU
TRAIAN BUDIU
GHEORGHE MARCU

Dozarea procainei din crema Gerovital H_3 ca sare a heteropoliwolframaților cu Ti(IV) și Ni(II)

C.Z. 543.21 : 615.78

Se prezintă o metodă gravimetrică de dozare a procainei din crema Gerovital H_3, folosind ca reactivi de precipitare heteropolianionii, $(H_2ONiTiW_{11}O_{39})^{6-}$ sau $(H_2ONiTiW_5O_{20})^{4-}$. Metoda este aplicabilă și altor săruri organice de amoniu cum sînt tegobetaina, clorura de cetil piridiniu și lidocaina, compuși prezenți în diferite produse cosmetice de fabricație curentă.

It is presented a gravimetric method for the determination of procaine in Gerovital H_3 cream by using the heteropolyanions $[H_2ONiTiW_{11}O_{39}]^{6-}$ or $[H_2ONiTiW_5O_{20}]^{4-}$ as precipitation reagents. The method is also applicable to other organic ammonium salts such as tegobetaine, cetylpyridinium chloride and lidocaine, compounds present in various cosmetic products of current production.

Излагается гравиметрический метод определения прокаина в креме Геровиталь H_3 с применением в качестве осаждающих реагентов гетерополианионов $[H_2ONiTiW_{11}O_{39}]^{-6}$ $[H_2ONiTiW_5O_{20}]^{-4}$. Метод применим и для других органических и аммониевых солей, таких как тегобетаин, хлористый цетилпиридин и лидокаин, присутствующие в разных косметических продуктах текучего производства.

În lucrările publicate anterior [1, 2], s-au prezentat condițiile de formare, prepararea și studiile de bazicitate a doi noi heteropolianioni cu Ti(IV) și Ni(II). În urma acestor investigații compușii menționați au fost formulați astfel:

$[H_2ONiTiW_{11}O_{39}]^{6-}$(I) și $[H_2ONiTiW_5O_{20}]^{4-}$(II).

În această lucrare se prezintă o posibilitate de aplicare practică a heteropolianionilor menționați anterior și anume, utilizarea lor la dozarea procainei ($C_{13}H_{20}O_2N_2$) din crema Gerovital H_3.

În literatura de specialitate, de exemplu, sînt indicate ca metode de determinare a procainei, metode colorimetrice [3—5], volumetrice [6, 7] și cromatografice [8, 9], dar toate acestea pretind fie aparatură complicată, fie reactivi speciali, fiind greu accesibile unor laboratoare uzinale obișnuite.

Se cunoaște din literatura de specialitate că heteropolianionii în general au proprietatea de a precipita cu diferite baze organice formînd săruri insolubile cu compoziție bine definită și greutate moleculară mare. Astfel heteropolicombinațiile pot fi utilizate la dozarea alcaloizilor, a coloranților bazici, a aminelor, medicamentelor fenotiazinice, vitaminelor [10—17] etc.

Utilizarea compușilor heteropoliwolframici I sau II la astfel de dozări cantitative este aplicabilă în cazul acelor săruri organice de amoniu care reacționează în formă cationică cu heteropolianionii menționați, în domeniul de stabilitate al complecșilor (pH = = 2—7 pentru anionul I și 3—8,5 pentru anionul II).

Chim. RODICA VĂȚULESCU, dr. chim. TRAIAN BUDIU și prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Institutul de chimie, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Experimentări în vederea stabilirii condițiilor de lucru

În scopul determinării condițiilor optime de precipitare s-a lucrat cu procaină pură în soluție apoasă de concentrație cunoscută și apropiată de cea din produsul cosmetic din care s-a determinat ulterior (crema Gerovital H_3).

Astfel s-au luat dintr-o soluție de procaină 1%, trei probe a cîte 10 ml, la care s-a corectat pH-ul, inițial, la valoarea 2 cu acid sulfuric 10%. S-a adăugat apoi la fiecare probă 5 ml soluție complex I sau II de concentrație 3% și s-a corectat din nou pH-ul la valorile 2,3 și respectiv 4.

După 10—15 minute s-a filtrat peste creuzet filtrant G4 și precipitatele obținute s-au spălat de cîteva ori cu apă distilată pentru îndepărtarea excesului soluției de anion complex; apoi s-au spălat cu cîte 15 ml alcool etilic și 5 ml eter și s-au uscat la 60—70°C timp de o oră.

Din sărurile obținute la pH = 2, 3 și 4 s-au analizat elementele: titanul—colorimetric [18], nichelul—complexometric [19], wolframul-gravimetric [20], iar carbonul, azotul și hidrogenul—microanalitic.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZELOR SĂRURILOR HETEROPOLIANIONILOR I ŞI II CU PROCAINA

Compusul	W%	Ti%	Ni%	C%	N%	H%	*p*H de precip.
	calc./exp.	calc./exp.	calc./exp.	calc./exp.	calc./exp.	calc./exp.	
$P_6^*[H_2ONiTiW_{11}O_{39}]$	48,23 47,95	1,14 1,11	1,40 1,37	22,32 21,83	4,00 3,68	3,04 2,86	2
$P_4^*[H_2ONiTiW_5O_{20}]$	39,76 39,98	2,07 2,08	2,53 2,48	26,98 26,31	4,84 4,57	3,71 3,43	3

$p^* = [C_{13}H_{21}O_2N_2]^+$ = procaină forma protonată

Tabelul 2

STABILIREA *p*H-ULUI OPTIM DE PRECIPITARE A PROCAINEI CU HETEROPOLIANIONII I ŞI II

Anion complex	Proba iniţială	Probă, ml	Cantitatea teoretică de compus, g	Cantitatea obţinută prin precipitare, g			Randament de pp. în funcţ. de *p*H, %
				la *p*H = 2	la *p*H = 3,	la *p*H = 4,	
I	Soluţie procaină, 1%	10	0,2564	0,2541	0,2197	0,1936	99,3 (*p*H = 2) 85,6 (*p*H = 3) 75,5 (*p*H = 4)
II	Soluţie procaină, 1%	10	0,2121	0,2410*	0,2098	0,1826	99,0 (*p*H = 3) 86,1 (*p*H = 4)

* Soluţiile anionului complex II încep să se descompună la *p*H = 2

Rezultatele analizelor sînt trecute în tabelul 1.

Pentru stabilirea *p*H-ului optim de precipitare s-au comparat cantităţile de precipitate obţinute la diferite valori de *p*H între ele, precum şi cu cantitatea teoretică cunoscută în urma stabilirii raportului de combinare dat de analiza chimică.

Rezultatele practice obţinute sînt trecute în tabelul 2.

Discuţii

Reacţiile de precipitare ale procainei în forma protonată cu heteropolianionul I sau II decurg în mediu slab acid încadrîndu-se în limitele domeniului de stabilitate al acestora.

În urma analizelor efectuate pe sărurile obţinute la precipitarea procainei cu cei doi heteropolianioni, s-au obţinut rezultate ce atestă că raportul de combinare procaină forma protonată / anion I este de 6 : 1, şi procaină forma protonată / anion II este de 4 : 1, conform tabelului 1.

Menţionăm că în tabelul 1 s-au trecut doar rezultatele analizelor de la cîte o valoare a *p*H-ului de precipitare, deoarece şi la celelalte valori de *p*H la care s-au mai făcut încercări s-au obţinut aceleaşi valori ale raportului de combinare procaină forma protonată/anion complex I sau II; numai cantitatea de precipitat diferă în funcţie de *p*H (deci randamentul de precipitare), aşa cum se poate vedea din tabelul 2.

Din analiza rezultatelor obţinute (tabelul 2) rezultă că în cazul precipitării procainei cu anionul complex I formarea compusului greu solubil este practic cantitativă la *p*H $\simeq$ 2, iar în cazul anionului complex II la *p*H $\simeq$ 3.

Determinarea procainei din crema Gerovital H_3

Avînd stabilite condiţiile optime de precipitare ale procainei, în cele ce urmează s-a trecut la analiza acesteia din crema Gerovital H_3.

Prima problemă pe care o ridică o astfel de analiză este aducerea în soluţie a substanţei de determinat, deci separarea procainei de substanţele grase aflate în cremă în proporţie de 58%. Această separare s-a făcut cu ajutorul parafinei, aşa cum se va vedea în cele ce urmează.

S-au cîntărit la balanţa analitică probe de cel puţin 5 g cremă Gerovital H_3 iar în scopul îndepărtării substanţelor grase s-a folosit cu unele modificări metoda cunoscută din STAS 10998/77, care prevede să se adauge la cantitatea cîntărită mai sus 30—50 ml HCl sau H_2SO_4 30% şi metil-orange ca indicator al aciditătii necesare descompunerii cremei şi separării fazelor.

Din observaţiile noastre practice s-a văzut că e suficient ca la cele $\simeq$ 5 g cremă se se adauge 10—12 ml H_2SO_4 20% (sau HCl 20%) şi 5—10 ml apă distilată, încălzind apoi proba la fierbere, cu agitare, pînă la separarea netă a fazelor; faza grasă în stratul superior şi faza apoasă — stratul inferior — care conţine procaina (< 1%), precum şi alte componente solubile (glicerină $\simeq$ 2,3% şi borax $\simeq$ 1,5%).

În continuare se adaugă la probă 5 g parafină încălzindu-se pînă la topirea acesteia. S-au lăsat probele să se răcească cu bagheta înăuntru astfel ca turta de parafină în care este înglobată şi faza organică grasă să se poată scoate cu ajutorul baghetei.

Soluţia apoasă rămasă, care conţine şi procaina, se tratează cu o soluţie de NaOH 20% pînă la *p*H $\simeq$

Tabelul 3

REZULTATELE PRACTICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA PROCAINEI DIN CREMA GEROVITAL H_3

Cant. inițială de probă (cremă Gerovital H_3), g	F_{6P^*/P_6^*} (anion I)	*Pa* (g) cîntărit	Conținutul de $P^* = [C_{13}H_{21}O_2N_2]^+$ găsit în cremă, %
5,0253	0,3391	0,0578	0,39
5,1158	0,3391	0,0604	0,40

$P^* = [C_{13}H_{21}O_2N_2]^+$ = procainā forma protonată

$\simeq$ 2,0. Se adaugă apoi 5 ml din soluția (3%) sării de sodiu a anionului I, la rece, avînd grijă ca în timpul precipitării *p*H-ul să fie menținut la valoarea $\simeq$ 2. La fel decurge precipitarea și cu heteropolianionul II numai că *p*H-ul se corectează la valoarea $\simeq$ 3.

După agitare se lasă proba în repaus 10—15 minute, se filtrează peste creuzet filtrant G4 și se spală de 3—4 ori cu cîte 10 ml apă distilată, apoi cu 15 ml alcool etilic și final cu 5 ml eter. Se usucă în etuvă la 60—70°C timp de o oră.

Se cîntărește precipitatul și din cantitatea obținută, înmulțind cu factorul gravimetric, se obține cantitatea de procainā din proba analizată.

În cazul determinării procainei cu ajutorul heteropolianionului I ca reactiv de precipitare factorul gravimetric este $F = 0{,}3391$, iar cînd se folosește ca reactiv heteropolianionul II $F = 0{,}4100$.

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele unei analize practice.

Concluzii

Bazat pe proprietățile heteropolianionilor de a da compuși insolubili, cu greutate moleculară mare și compoziție bine definită cu unele baze organice, s-a stabilit o metodă de analiză a procainei din crema Gerovital H_3 folosind ca reactivi de precipitare heteropolianionii $[H_2ONiTiW_{11}O_{39}]^{6-}$ (I) și $[H_2ONiTiW_5O_{20}]^{4-}$ (II).

Fiind o metodă gravimetrică de analiză, precizia metodei depășește pe a celor spectrofotometrice sau colorimetrice; în același timp este ușor de aplicat în orice laborator uzinal, putîndu-se extinde și la unele medicamente care conțin procainā.

După încercările preliminare ale autorilor s-a constatat că metoda poate fi aplicată și la determinarea altor baze organice de amoniu din produse cosmetice (ex: lidocaina și clorura de cetil piridiniu dintr-o soluție contra aftelor bucale și tegobetaina dintr-un șampon și un spumant de baie).

Bibliografie

1. VĂȚULESCU, R., BUDIU T. și MARCU, Gh., Rev. Roum. Chim. **26**, nr. 6, 1981, p. 851.
2. VĂȚULESCU, R., BUDIU, T. și MARCU, Gh., Rev. Roum. Chim, **26**, nr. 7, 1981, p. 971.
3. KUDYMOV, G. I. și KISELEVA, A. A., Tr. Perm. Farm. Inst., 3, 1969, p. 129.
4. SOLODOVA, A. F. și NIKOLSKAYA, E. V., Farmatsiya (Moscova) **24**, nr. 2, 1975, p. 67.
5. PIETURA, A. Acta Pol. Pharm. **31**, nr. 2, 1974, p. 207.
6. ZAKRZEWSKI, Z., Farm. Pol. **26**, nr. 9, 1970, p. 819.
7. VASILIEV, R., BURNEA I., MANGU, M. și COSMIN, A., Acta Pharm. Jugoslav. 19, nr. 1, 1969, p. 3.
8. MASSA, V., PUECH, A., KISTER, G. și IM, S., J. Pharm. Belg. **24**, nr. 7—8, 1969, p. 365.
9. STEINIGEN, M., Pharm. Ztg. **120**, nr. 31, 1975, p. 1 119.
10. WILLIAMS, H. și CONLEY, A., Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1 507.
11. KREPSKA H. și PAKULA, R., Chem. Anal. (Warsaw), **12**, 1967, p. 293.
12. BLAZEK, J. și MAREȘ, V., Cesk. Farm. **15**, 1966, p. 349.
13. PAYEN, A., Patent francez., 1.314.805, 11 Jan. 1963; Chem. Abstr. **59**, 1963, 4987b.
14. GOGNADZE, V. P. și VITULSKAYA, N. V., Soobsch. Akad. Nauk. Gruz. S.S.R. **42**, 1966, p. 609.
15. BELA, L. Thermochim. Acta, **16**, nr. 1, 1976, p. 79; Chem. Abstr. **85**, 1976, 86487d.
16. BELA, L., Seifen, Oele, Fette, Wachse, **103**, nr. 14, 1977, p. 393, Chem. Abstr. **87**, 1977, 189282d.
17. POPOVICI, U., DORNEANU, V. și CUCUREAN, R., Rev. Chim. **30**, nr. 9, 1979, p. 926.
18. SANDELL, E. B., „Colorimetric Determination of Traces of Metals" ed. a 3-a, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1959, p. 870
19. LITEANU, C., „Chimie analitică cantitativă", ed. a 2-a, Ed. tehnică București, 1959, p. 539.
20. KOLTHOFF, T. M. și SANDELL, E. B., „Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Ed. Macmillan Company New-York, 1949, p. 728

Intrat în redacție: 6. III. 1981

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A SOLUȚIEI DE CLORURĂ DE CALCIU

BREVET R.S.R. nr. 68414

Invenție se referă la un procedeu de obținere a soluției de clorură de calciu prin reacția acidului clorhidric cu carbonat de calciu și oxid de calciu, în care se aduce în contact acidul clorhidric provenit din procesele de clorurare organică cu șlam de hipoclorit de calciu, în raport de 2:1—1:2, apoi se tratează soluția cu carbonat de calciu pînă la *p*H = 4 — 4,5 și se neutralizează prin adăugare de oxid de calciu, sub agitare pînă la *p*H = 6,5 — 7,5.

Prodeceul prezintă avantajul obținerii unei soluții de puritate avansată, lipsită de particule coloidale, incoloră și limpede

Dosar nr. 82151 Int. Cl[2]; C 01 F 11/24
Data înregistrării: 06.05.1975 Titular: Combinatul petrochimic-Borzești, municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej
Data publicării: 20.10.1979

scurte comunicări

ROBERT SCHWARTZ, ANIKO JUHÁSZ

Sinteza acetatului de 3-ß-hidroxi-B-nor-colest-5-en

Reacţiile chimice în care se transformă o grupare metilică angulară sau au loc schimbări ale mărimii ciclurilor conduc la steroizi cu scheletul modificat. Eliminarea unei grupări metilice angulare sau contracţia de ciclu este indicată cu prefixul „nor", precedat de numărul (18 sau 19) sau litera (*A*, *B*, *C*, *D*) corespunzătoare, în timp ce înlocuirea unei grupări metil cu una de etil sau lărgirea ciclului este indicată cu prefixul „homo". Din clasa steroizilor cu scheletul modificat fac parte şi B-nor-steroizii, care constituie subiectul acestei lucrări.

B-nor-steroizii reprezintă un model excelent pentru studiul problemelor stereochimice în sisteme policiclice. Totodată, permit examinarea consecinţelor cauzate de o schimbare relativ neînsemnată în scheletul steroidic, atît în ceea ce priveşte decurgerea reacţiilor chimice, cît şi efectul biologic al derivaţilor sintetizaţi în comparaţie cu seria „normală".

Sinteza B-nor-steroizilor în prima etapă implică scindarea oxidativă a legăturii C_5-C_6 duble la cetoacizi sau cetoaldehide. Această scindare oxidativă se realizează prin:

— oxidarea Δ^5-steroizilor cu trioxid de crom în mediu de acid acetic—apă, cînd se obţine 5,6-secoacidul (III) corespunzător, metodă elaborată de S o r m şi colaboratorii [1, 2];

— ozonizarea Δ^5-steroizilor, metodă elaborată de T a n a b e şi colaboratorii [3, 4], şi din care rezultă o cetoaldehidă (V);

— oxidarea Baeyer-Villiger a 5-hidroxi-6-cetosteroizilor, metodă descrisă şi aplicată pentru obţinerea acetatului de 3-β-hidroxi-B-nor-androst-5-en-17-onă de K n o f şi colaboratorii [5—7]. Această metodă ajunge la cetoacidul corespunzător prin intermediul 5,6-epoxizilor (VI), aceştia fiind oxidaţi cu trioxid de crom la 5-hidroxi-6-cetonă (VII), care printr-o oxidare Baeyer-Villiger duce la cetoacidul dorit (III).

Cele trei posibilităţi de scindare oxidativă a legăturii C_5-C_6 duble sînt prezentate în figura 1.

Cetoacizii sau cetoaldehidele sînt transformate, printr-o reacţie de lactonizare efectuată cu clorură de benzoil în piridină, în β-lactone (VIII), din care prin decarboxilare se obţine B-nor-steroidul corespunzător (IX).

Lucrarea prezintă metoda descrisă de Knof modificată şi aplicată pentru sinteza acetatului de 3-β-hidroxi-B-nor-colect-5-en. (IXa).

Chim. ROBERT SCHWARTZ şi chim. ANIKO JUHÁSZ — Institutul de cercetări chimico — farmaceutice, Cluj — Napoca.

Partea experimentală

Prepararea acetatului de 3-β-hidroxi-5,6-oxidocolestan (VIa)

Se dizolvă 50 g colesterol (Ia) în 300 ml cloroform, şi în soluţia obţinută se suspendă 12 g acetat de sodiu anhidru. Se obţin 43 g produs brut, care se recristalizează din acetat de etil. Se obţin 36,3 g 3-acetat de 3-β,5-α-dihidroxi-colestan-6-onă (VIIa). Randament 75%. P.t.: 231—233°C, $[\alpha]_{\Delta}^{20}$: —53,2 (1% cloroform) $C_{29}H_{49}O_7$ calculat: C 75,76%, H 10,30%, găsit: C 75,55%, H 10,86%.

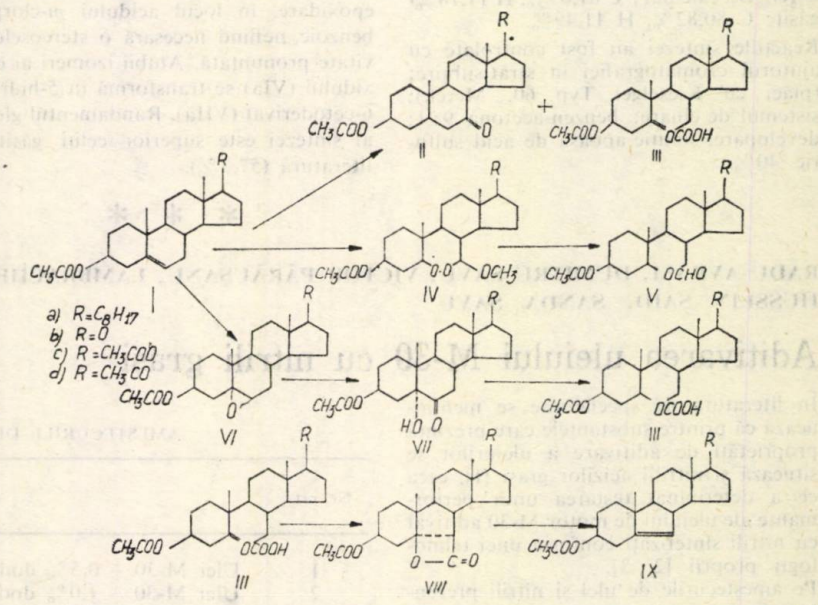


Fig. 1.

Apoi, sub agitare, la temperatura camerei, se picură 100 ml acid peracetic 14%. Amestecul de reacţie se perfectează la temperatura camerei 2—2,5 ore. Se separă cele două straturi formate, stratul organic se spală cu soluţie saturată de bicarbonat de sodiu şi apoi cu apă, la *p*H neutru, şi se concentrează la sec. Se obţin 49—50 g produs brut, care se recristalizează din alcool metilic. Se obţin 46,7 g acetat de 3-β-hidroxi-5,6-oxidocolestan (VIa). Randament 90%. P.t.: 101—103°C, $[\alpha]_{\Delta}^{20}$: 30,5 (1% cloroform), $C_{29}H_{48}O_3$ calculat: C 78,32%, H 10,87%, găsit: C 78,05%, H 11,12%.

Prepararea 3-acetatului de 3-β-5-α-dihidroxicolestan-6-onă (VII a)

Se solvă 46,7 g (VIa) în 470 ml acetonă. Soluţia obţinută se încălzeşte la 35—40°C, se adaugă 47 ml soluţie apoasă de trioxid de crom (35 g). Picurarea durează circa 10 min, timp în care temperatura se ridică la 50—55°C. După 15 min perfectare, amestecul de reacţie se diluează cu 3 l apă. Precipitatul depus se filtrează.

Prepararea acidului 3-β-acetoxi-5-ceto-5,6-sec-colestan-6-oic (IIIa).

Se dizolvă 36,3 g (VIIa) în 290 ml cloroform şi, sub agitare, la temperatura camerei, se picură 42,5 ml acid peracetic 14%. Se agită la temperatura camerei timp de 24 ore, după care amestecul de reacţie se prelucrează. Se separă straturile, stratul cloroformic se spală cu apă la *p*H neutru, se concentrează la sec obţinîndu-se 39,9 g produs brut. După purificare din alcool metilic se obţin 32,6 g acid 3-β-acetoxi-5-ceto-5,6-sec-colestan-6-oic (IIIa) Randament 87%. P.t.: 131—132°C, $[\alpha]_{\Delta}^{20}$ —77,05° (1% cloroform), $C_{29}H_{48}O_5$, calculat: C 73,06%, H 10,15%, găsit: C 72,77%, H 10,40%.

Prepararea lactonei acidului 3-β-acetoxi-5-β-hidroxi-B-nor-colestan-6-β-carboxilic (VIIIa).

Se dizolvă 32,6 g (IIIa) în 163 ml piridină şi, la temperatura camerei, se picură 25,7 ml clorură de benzoil. Amestecul de reacţie se perfectează la temperatura ambiantă, sub agitare, 24 ore. Se toarnă

peste apă, iar precipitatul depus se filtrează. Se obţin 40,8 g produs brut, din care după recristalizare din alcool metilic rezultă 26,6 g lactonă acidului 3-β-acetoxi-5-β-hidroxi-N-nor-colestan-6-β-carboxilic. (VIIIa). Randament 85%. P.T.: 128—129°C, $[\alpha]_{\Delta}^{20}$: +59,3° (1% cloroform), $C_{29}H_{46}O_3$, calculat: C 75,93%, H 10,10%, găsit: C 75,32%, H 10,66%.

Prepararea acetatului de 3-β-hidroxi-B-nor-colest-5-en (IXa).

26,6 g (VIIIa) se încălzesc pe baie de ulei la 180—190°C, sub atmosferă de azot. La această temperatură are loc decarboxilarea în timp de 15—20 min. După purificare din acetonă se obţin 20,9 g acetat de 3-β-hidroxi-B-nor-colet-5-en (IXa). Randament 87%: P.t.: 82—83°C, $[\alpha]_{D}^{20}$: −86,2° (1% cloroform). $C_{28}H_{46}O_2$, calculat: C 81,09%, H 11,18%, găsit: C 80,82%, H 11,49%.

Reacţiile sintezei au fost controlate cu ajutorul cromatografiei în strat subţire; (plăci cu Kieselgel Typ 60, Merck); sistemul de eluare: benzen-acetonă 9:1; developare: soluţie apoasă de acid sulfuric 40%.

Concluzii

Sinteza acetatului de 3-β-hidroxi-B-nor-colest-5-en s-a realizat cu ajutorul metodei elaborate de Knof, metodă care a fost aplicată pînă în prezent, numai pentru obţinerea acetatului de 3-β-hidroxi-B-nor-androst-5-en-17-onă (IXb), diacetatului de 3-β,17-β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17-onă (IXc) şi acetatului de 3-β-hidroxi-B-nor-pregn-5-en-20-onă (IXd). Modificarea adusă constă, printre altele, în folosirea acidului peracetic în locul acidului *m*-clorperbenzoic, indicat de Knof. Folosirea acidului peracetic pentru oxidarea Baeyer-Villiger (care se poate prepara uşor în laborator din materii indigene) exclude dezavantajele cauzate de acidul *m*-clorperbenzoic. Acidul peracetic a fost folosit şi în etapa de epoxidare, în locul acidului *m*-clorperbenzoic, nefiind necesară o stereoselectivitate pronunţată. Ambii izomeri ai epoxidului (VIa) se transformă în 5-hidroxi-6-cetoderivat (VIIa). Randamentul global al sintezei este superior celui găsit în literatură (57,3%).

Acetatul de 3-β-hidroxi-B-nor-colest-5-en (IXa) s-a preparat cu scopul de a se sintetiza ulterior esterii lui cu acizi organici şi anorganici, şi de a se studia dacă aceşti esteri prezintă sau nu proprietăţi de cristale lichide. Totodată, urmează să se studieze şi efectul biologic al acestor esteri asupra insectelor, comparativ cu esterii seriei „normale".

Bibliografie

1. SORM, F., Coll. Czech. Chem. Comm., **12** 1947, p. 437.
2. SORM, F. şi DYKOVA, H., Coll. Czech., Chem. Coll., **13**, 1948, p. 407.
3. TANABE, K., HAYASHI, K., şi TAKASAKI, R. Chem. Pharm. Bull (Tokyo), **9**, nr. 1, 1961, p. 13.
4. TANABE, K. şi MORISAWA, Y. Y. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **11**, 1963, p. 536.
5. KNOF, L. Ann. Chem., **657**, 1962, p. 171.
6. KNOF, L., Ann. Chem., **647**, 1961, p. 53.
7. KNOF, L. Ann. Chem., **656**, 1962, p. 183.

Intrat în redacţie: 15. XI. 1980

* * *

RADU AVRAM, DUMITRU SAVU, VICTOR PĂRĂUŞANU, LAMBRACHE PAPAHAGI, MUWAFAK ABDUL HUSSEIN SAID, SANDA SAVU

Aditivarea uleiului M-30 cu nitrili graşi

În literatura de specialitate se menţionează că printre substanţele care prezintă proprietăţi de aditivare a uleiurilor se situează şi nitrilii acizilor graşi [1], ceea ce a determinat testarea unor performanţe ale uleiului de motor M-30 aditivat cu nitrili sintetizaţi conform unei tehnologii proprii [2, 3].

Pe amestecurile de ulei şi nitrili prezentate în tabelul 1 s-au testat coroziunea pe lama de cupru (tabelul 2), rezistenţa la presiuni ridicate pe maşina cu patru bile (tabelul 3) şi la încercări de frecare-uzură pe maşina Timken (LFW — 1 = Low Friction Wear) (tabelele 4 şi 5). Rezultatele experimentale prezentate în tabelele 1—5 au condus la stabilirea următoarelor concluzii:

— toţi nitrilii folosiţi la aditivarea uleiului M-30 s-au dovedit a fi buni inhibitori ai coroziunii;

— amestecurile de ulei cu dodecanonitril (0,5%), stearonitril (1,0%) şi oleonitril (0.5%) prezintă o bună rezistenţă la presiuni ridicate, în comparaţie cu uleiul neaditivat;

— amprenta uzurii uleiurilor aditivate cu nitrili (exceptînd stearonitrilul) este mai mică la uleiurile aditivate, decît la uleiul neaditivat.

Rezultă că nitrilii se pot utiliza la aditivarea uleiurilor, deoarece au acţiune anticorosivă bună şi efect antiuzură bun.

Dr. ing. RADU AVRAM, dr. ing. DUMITRU SAVU şi dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. ing. VICTOR PĂRĂUŞANU, Academia de studii economice — Bucureşti.
Dr. ing. MUWAFAK ABDUL HUSSEIN SAID, Ministerul petrolului şi resurselor — Irak.
Ing. SANDA SAVU. Intreprinderea de lacuri şi vopsele. „Policolor" — Bucureşti.

Tabelul 1

AMESTECURILE DE NITRILI ŞI ULEI REALIZATE

Nr. crt.	Amestecul	Codul amestecului
1	Ulei M-30 + 0,5% dodecanonitril	A
2	Ulei M-30 + 1,0% dodecanonitril	B
3	Ulei M-30 + 0,5% stearonitril	C
4	Ulei M-30 + 1,0% stearonitril	D
5	Ulei M-30 + 0,5% oleonitril	E
6	Ulei M-30 + 1,0% oleonitril	F
7	Ulei M-30 + 0,5% nitrili din acizi din ulei de in	G
8	Ulei M-30 + 1,0% nitrili din acizi din ulei de in	H
9	Ulei M-30 + 0% nitrili	I

Tabelul 2

COROZIUNEA PE LAMA DE CUPRU A ULEIULUI ADITIVAT (ASTM D 130—3 ORE, 100°C)

Nr. crt.	Amestecul	Gradul de pătare (clasa 1—4)
1	A	1 a
2	B	1 a
3	C	1 a
4	D	1 a
5	E	1 a
6	F	1 a
7	G	1 a
8	H	1 a

Tabelul 3

REZISTENŢA LA PRESIUNI RIDICATE PE MAŞINA CU PATRU BILE (ASTM D 2596, IP 239, STAS 8618)

Nr. crt.	Amestecul	Uzură 40 kg/1 h, mm
1	A	0,6
2	B	1,6
3	C	1,75
4	D	0,71
5	E	0,77
6	F	2,5
7	G	1,71
8	H	1,82
9	J	1,7

Bibliografie

1. BIER RONALD I., BRIDGER, R. (Mobil Oil Comp.) Brevet S.U.A. nr. 4.025.446, 1978.
2. DRIMUŞ, I., CRISTESCU, C., SAVU, D., Brevet, R.S.R., 66576, 1977.
3. DRIMUŞ, I., SAVU, D., CRISTESCU, C., Brevet R.S.R., 67092, 1977.

Intrat în redacţie: 15. X. 1980

Tabelul 4

VARIAȚIA FORȚEI DE FRECARE ȘI A COEFICIENTULUI DE FRECARE PE CUPLA BLOC INEL STANDARD, LA T = 50°C, N = 100 ROT./MIN, TIMP 5 MIN, TESTATĂ PE MAȘINA TIMKEN (ASTM D 2782, JP 240).

Uleiul	Forța de frecare și coeficientul de frecare					amprenta uzurii, mm
	F_N = 120 lb	F_N = 240 lb	F_N = 360 lb	F_N = 480 lb	F_N = 600 lb	
A	12 0,1	22 0,092	33 0,092	42 0,087	52 0,087	4,8
B	12 0,1	22 0,092	33 0,092	44 0,092	56 0,092	4,4
C	10 0,083	19 0,08	31 0,086	39 0,083	49 0,083	5,0
D	12 0,1	23 0,096	34 0,106	45 0,094	55 0,092	6,0
E	12 0,1	22 0,92	32 0,92	44 0,92	52 0,087	5,4
F	11 0,092	21 0,086	34 0,106	42 0,087	57 0,095	5,5
G	11 0,092	22 0,092	39 0,092	44 0,092	53 0,087	5,9
H	10 0,083	20 0,083	30 0,083	39 0,83	46 0,078	5,4
I	11 0,092	20 0,083	32 0,092	43 0,09	gripat	6,2

Tabelul 5

VARIAȚIA FORȚEI DE FRECARE ȘI A COEFICIENTULUI DE FRECARE PE CUPLE DE BRONZ LA T = 50°C, N = 100 ROT/MIN, TIMP = 30 MIN, TESTATĂ PE MAȘINA TIMKEN (IP 240)

Uleiul	Forța de frecare și coeficientul de frecare					
	F_N = 120 lb	F_N = 240 lb	F_N = 360 lb	Uzura I mm	Uzura II mm	Uzura III mm
A	6 0,05	5 0,021	10 0,031	5,6	8,8	12
B	4 0,035	5 0,021	11 0,031	9,4	10,4	13,4
C	3 0,025	9 0,0375	17 0,047	9	9,6	13,8
D	4 0,025	9 0,0375	18 0,05	9	12	13,8
E	4 0,035	8 0,033	11 0,031	7,2	10,45	12,4
F	5 0,042	10 0,042	14 0,039	8,4	12	13,2
G	4 0,035	6 0,025	9 0,025	7,8	9	13,8
H	8 0,067	13 0,054	16 0,045	5	9	12
I	6 0,05	12 0,05	14 0,04	9	12	15

* * *

ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, LUMINIȚA MARINESCU-CRUCEANU

Coroziunea plumbului în electrolit mixt de acid sulfuric și fosfatic

Pentru înțelegerea mecanismului de coroziune a plumbului în electroliți acizi este important să se cunoască compoziția peliculei de oxizi care se formează în timpul proceselor electrochimice. Analiza datelor din literatură în legătură cu această problemă arată că produsele oxidării anodice sînt foarte diferite. Unii dintre compușii care apar în peliculele de oxidare anodică descrise în literatură rezultă ca urmare a reacțiilor secundare nelegate direct de procesele de electrod. Polarizarea plumbului în soluții de H_2SO_4 la potențiale mai joase decît potențialul de echilibru al reacției $PbO_2 \rightleftarrows PbSO_4$ conduce la formarea pe suprafața electrodului a unei pelicule conținînd $PbSO_4$, t-PbO, $Pb(OH)_2$ și α-PbO_2 [1—3].

În compoziția peliculei care se formează la potențiale scăzute pe aliaje de Pb și Pb—Ca (< 0,1% Ca), se găsesc, de asemenea, sulfați bazici 3 $PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ și $PbO \cdot PbSO_4$.

La potențiale mai mari ($> E_{PbO_2/PbSO_4}$), peliculele care se formează pe plumb, în urma tratamentului anodic, constau în esență din amestec de α— și β—PbO_2 și anume, stratul exterior îndreptat spre electrolit este reprezentat de modificația tetragonală a PbO_2(β—PbO_2). În medii neutre și alcaline, peliculele de oxizi care se formează pe anodul de plumb conțin: Pb_3O_4, PbO și unii oxizi de compoziție intermediară: $PbO_{1,55-1,57}$ [4].

Efectul H_3PO_4 asupra mecanismului de coroziune al grătarului pozitiv al bateriilor plumb-acid a fost studiat și prin voltametrie ciclică [5, 6]. Mecanismul de acțiune a H_3PO_4 modifică creșterea cristalelor de PbO_2 pe grătarul de Pb în timpul încărcării, producînd o structură care este mai greu redusă la $PbSO_4$. S-a presupus [6] că, în timpul coroziunii în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4 a plumbului la bioxid de plumb, apare ca intermediar $Pb_3(PO_4)_2$.

Scopul acestui studiu îl constituie analiza modului în care temperatura și adaosurile de acid fosforic în electrolit acționează asupra mecanismului de coroziune a plumbului.

Rezultatele determinărilor efectuate au fost corelate cu cele obținute anterior [7], folosind pentru formarea electrozilor un electrolit mixt de acid sulfuric și fosforic.

Partea experimentală

Pentru determinările experimentale s-au confecționat electrozi de plumb pur (99,99%) prin topire și turnare în forme, care asigură o suprafață expusă electrolitului de 3 cm². În vederea pregătirii suprafeței, electrodul de plumb a fost scufundat pentru 30 s într-o soluție de acid acetic și apă oxigenată și apoi a fost clătit în acetat de amoniu saturat și de două ori în apă bidistilată. Electrozii au fost corodați față de electrodul de calomel într-o soluție de acid sulfuric

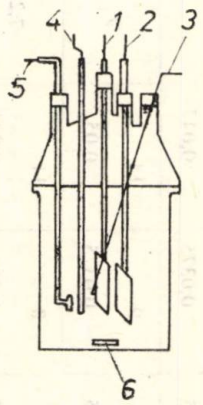


Fig. 1. Celulă electrochimică folosită pentru determinări experimentale:
1 — electrod de lucru; *2* — contraelectrod (Pt); *3* — electrod de referință (calomel); *4* — termometru; *5* — tub de barbotare de gaz inert; *6* — agitator magnetic

1,260 g/cm³, timp de 15 min, la un potențial de —1,24 V, pentru înlăturarea eventualilor oxizi formați. S-a creat astfel aceeași stare a suprafeței pentru fiecare determinare.

Pentru obținerea electroliților s-au folosit substanțe de înaltă puritate: acid sulfuric Darmstard, acid fosforic Merck și apă bidistilată.

Determinările au fost efectuate cu ajutorul unei celule electrochimice (fig. 1). Contraelectrodul a fost confecționat din platină lucioasă, iar electrodul de referință a fost electrodul de calomel saturat (type K 401). S-au folosit de fiecare dată 50 cm³ electrolit. Tensiunea triunghiulară a furnizat-o un generator electronic de funcții tip Philips PM 5168, avînd domeniul de frecvență cuprins între $5 \cdot 10^{-4}$ și $50 \cdot 10^3$ Hz, menținut constant cu ajutorul unui potențiostat Wenbing, cu un domeniu de potențiostatare cuprins între 0 și 1,25 V, cu timp de răspuns de 1 μs.

Diagramele densitate de curent-potențial, au fost trasate cu ajutorul unui înregistrator x—y tip Philips PM 8120, avînd o rezistență de intrare de 10 MΩ pe toate scalele și o sensibilitate maximă de 0,05 mV/cm. Pentru măsurarea curentului pe celulă se utilizează o tensiune realizată cu o rezistență montată în circuitul derivat, care duce în același timp la amplificarea semnalului de la intrare a înregistratorului. S-a folosit, de asemenea, o sursă multistabilă de curent continuu, care se suprapune peste semnalul triunghiular simetric pentru deplasarea valorii potențialului.

Intervalul de temperatură s-a ales între —20 și +40°C. Pentru realizarea temperaturii de —20°C s-a utilizat un amestec de răcire compus din gheață și azot lichid, iar pentru realizarea temperaturii de 0°C, un amestec de răcire format din gheață cu $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Pentru temperaturile de +20 și 40°C s-au folosit sisteme de termostatare.

Tabelul 1

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A DENSITĂȚII DE CURENT, LA COROZIUNEA Pb ÎN H_2SO_4 (1,26 g/cm³), LA DIFERITE VITEZE DE BALEIAJ

T, °C	V, mV/s	log V	ε_{max}, V	I_{max}, mA/cm²	log I
—20	12,15	1,084	0,635	7,5	0,875
	24	1,38	0,62	8	0,903
	121,5	2,084	0,585	18,5	1,267
0	2,4	0,389	0,600	3	0,477
	12,15	1,084	0,575	9	0,954
	24	1,380	0,565	12,5	1,097
	121,5	2,084	0,53	25	1,398
20	2,43	0,385	0,69	12	1,079
	12,15	1,083	1,665	18,5	1,267
	24	1,380	0,655	39,5	1,595
	121,5	2,084	0,610	72	1,857
40	2,43	0,385	0,63	18	1,264
	12,15	1,084	0,62	28	1,477
	24	1,380	0,615	41,3	1,615
	121,5	2,084	0,58	94	1,973

Rezultate și discuții

Datele prezentate în tabelul 1 evidențiază comportarea plumbului în soluții de acid sulfuric (1,260 g/cm³), la diferite viteze de baleiaj ale potențialului și la diferite temperaturi.

Ing. ALEX. GH. MATEESCU, Intreprinderea „Acumulatorul" București; LUMINIȚA CRUCEANU-MARINESCU, Institutul politehnic—București. Facultatea de tehnologie chimică.

Creşterea temperaturii influenţează viteza desfăşurării procesului de coroziune, fapt evidenţiat de creşterea densităţii de curent maxime. Se propun următoarele etape de formare şi, respectiv, de reducere a PbO_2:

$$Pb + 2H_2O - 4e \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ \quad (1)$$

Procesul de oxidare prezintă mai puţine puncte caracteristice, fiind mai greu de analizat, dar reacţia de reducere prezintă un maxim de reducere a PbO_2 foarte clar (fig. 2). Creşterea vitezei de baleiaj $\left(V = \frac{dE}{dt}\right)$ determină deplasarea potenţialului maximumului de reducere a PbO_2 spre valori mai electronegative:

$$PbO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Pb + 2H_2O \quad (2)$$

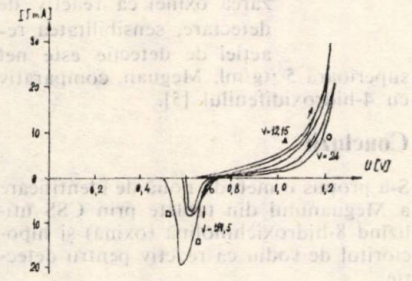


Fig. 2. Voltamograme ale Pb pur în H_2SO_4 (1,26 g/cm³) la diferite viteze de baleiaje

$\Delta - V = \frac{dE}{dt} = 12{,}15$ mV/s; $\square - V = \frac{dE}{dt} = 121{,}5$ mV/s; $O - V = \frac{dE}{dt} = 24$ mV/s.

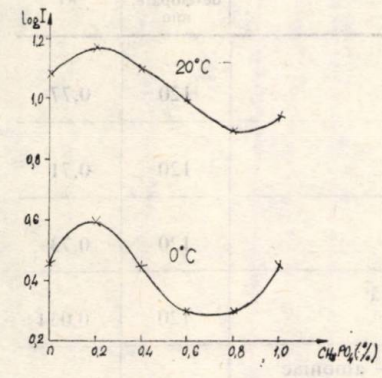


Fig. 3. Variaţia log $(I_{max}) = f(C_{H_3PO_4})$ la viteza de baleiaj $V = 2{,}43$ mV/s.

Lucrîndu-se în condiţii similare, au fost obţinute voltamograme pe plumb în acid sulfuric (1,260 g/cm³) cu diferite adaosuri de acid fosforic. În tabelul 2 se evidenţiază dependenţa dintre vitezele proceselor de electrod, concentraţia H_3PO_4 şi temperatură.

Influenţa H_3PO_4 este mai evidentă în zona de la 0 la 1,21 V, deci în zona potenţialului reversibil al reacţiei (2), determinînd potenţialul de echilibru al reacţiei:

$$PbO_2 + SO_4^{-2} + 4H^+ - 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + H_2O \quad (3)$$

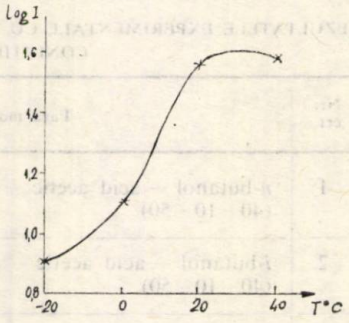


Fig. 4. Variaţia log $(I_{max}) = f(T°)$ la viteza de baleiaj $V = 24{,}3$ mV/s

În evoluţia procesului pe ramura catodică s-au pus în evidenţă dependenţele: log $i_{max} = f(C_{H_3PO_4})$ la diferite viteze de variaţie a potenţialului (fig. 3) şi log $i_{max} = f(t°)$, la diferite concentraţii ale acidului fosforic (fig. 4).

La temperaturi mai mari de 40°C, curentul maxim de reducere rămîne constant, iar la temperaturi mai joase, prezenţa H_3PO_4 în cantităţi de 0,6—0,8% provoacă o diminuare a curentului de reducere, dar în limite mult mai reduse decît cele prezentate în literatură. Deci, temperatura de lucru exercită o influenţă puternică asupra reacţiei de electrod, ridicarea temperaturii conducînd la formarea unei mai mari cantităţi de PbO_2 şi, implicit, la creşterea curentului maxim de reducere.

Tabelul 2

DEPENDENŢA VITEZEI PROCESELOR DE ELECTROD DE CONCENTRAŢIA H_3PO_4 ŞI TEMPERATURĂ, LA $V = dE/dt = 24{,}4$ mV/s

T, °C	E_{max}, V	I mp	log I	$C_{H_3PO_4}$, % vol.
−20	0,61	8	0,903	0,2
0	0,63	13	1,114	0,2
+20	0,65	45	1,653	0,2
0	0,535	14	1,146	0,4
+20	0,62	41	1,612	0,4
+40	0,65	48	1,681	0,4
0	0,56	11	1,041	0,6
+20	0,63	36	1,556	0,6
+40	0,635	48	1,681	0,6
0	0,63	10,5	1,021	0,8
+20	0,635	35	1,544	0,8
+40	0,64	46	1,663	0,8
0	0,625	13	1,114	1,0
+20	0,66	32	1,505	1,0
+40	0,68	50	1,699	1,0

Concluzii

Diferenţa dintre voltamogramele obţinute pe electrozi de plumb pur în soluţii de acid sulfuric (1,260 g/cm³) şi în soluţii de acid sulfuric şi fosforic constă în faptul că maximele de reducere, în prezenţa H_3PO_4, se deplasează spre valori mai pozitive.

Efectul favorabil al H_3PO_4 se datorează acţiunii acestuia asupra scăderii vitezei de sulfatare a electrozilor de plumb (reacţia 3).

Scăderea cea mai mare a vitezei de sulfatare se înregistrează pentru concentraţia de 0,2% $H_3PO_4 \cdot O$ posibilă interpretare a acestor rezultate se referă la faptul că timpul de sulfatare creşte în prezenţa acidului fosforic datorită conţinutului mai ridicat de PbO_2 în filmul de coroziune care se reduce.

Bibliografie

1. LANDER, J. J. J. Electrochem. Soc., **103**, nr. 1, 1956, p. 1.
2. BURBANK, J. J. Electrochem Soc., **106**, nr. 5, 1959, p. 369.
3. PAVLOV D. Electrochim. Acta, **13**, nr. 10, 1968, p. 2 051.
4. POPOVA, S., FORTUNATOR, A. F. Elektrochimia, **2**, nr. 4, 1966, p. 446.
5. BULLOCK, R. K. J. Electrochem Soc., **126**, nr. 5, 1979, p. 360.
6. BULLOCK, R. K. J. Electrochem Soc., **129**, nr. 11, 1979, p. 1 848.
7. MATEESCU, A. G., DOBOŞ, C., COMĂNESCU, E., Rev. Chim., **31**, nr. 2, 1981.

Intrat în redacţie: 4. III. 1981

* * *

GHEORGHE BALICA, LEONTIN BRAŞOVEANU, VIORICA PETRESCU ŞI ELENA POPESCU

Identificarea Meguanului din tablete prin cromatografie pe strat subţire

Dimetilbiguanida, Metformina sau Meguanul, este un medicament mult utilizat în terapia diabetului zaharat [1]. În literatura de specialitate se menţionează pentru detecţia compusului în analizele prin cromatografie pe strat subţire (CSS) ninhidrina [2] sau localizarea în lumină ultravioletă [2, 3]. În farmacopeea română se prevede identificarea acestui medicament prin cromatografie pe hîrtie, urmată de detecţie printr-o reacţie cu alfanaftol [4]. Recent unul dintre autori a utilizat parahidroxidifenilul pentru detectarea Meguanului separat prin cromatografie pe strat subţire [5]. Deoarece, cromatografia pe hîrtie aplicată la identificarea Meguanului se efectuează în 17 ore, iar soluţiile de α-naftol nu sînt stabile în timp se propune un procedeu nou de identificare.

În acest scop, s-a experimentat cromatografia pe strat subţire, iar pentru detecţie s-a folosit 8-hidroxichinolina (oxina) şi hipocloritul de sodiu, reactivi utilizaţi şi la identificarea Guanetidinei din formele farmaceutice, tot prin CSS [6]. Mecanismul de reacţie, care are loc la identificarea Meguanului este un mecanism analog cu reacţia clasică S a k a g u c h i [7—8] şi este redat în schema 1.

Partea experimentală

Reactivii: 8-hidroxichinolina soluţie 1% în etanol 95%; hipoclorit de sodiu cu 10% clor activ.

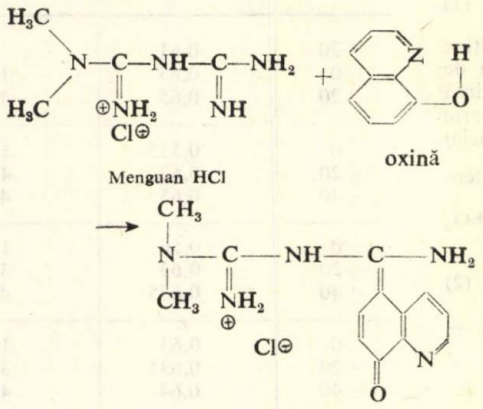
Probe şi standarde: soluţie de Meguan 1% în apă obţinută prin mojararea a două tablete şi dizolvarea la un balon cotat de 100 ml cu apă distilată apoi îndepărtarea ingredientelor prin filtrare; soluţie-standard (etalon) de Meguan 0,1% obţinute prin cîntărirea a 0,100 g de Meguan farmaceutic pulvis şi adaos cu apă distilată la 100 ml; din această soluţie prin diluţie s-a preparat soluţie de 0,1%.

Faza staţionară: plăci de sticlă de 4×20 cm pe care s-a aplicat un strat de talc farmaceutic de 0,25 mm, activate la 110—120°C timp de 1—2 ore. *Fazele mobile* utilizate sînt prezentate în tabelul 1.

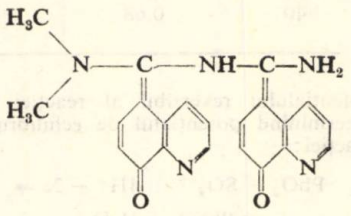
Modul de lucru

Pe plăcile cromatografice activate se trasează startul la unul din capete. Pe linia de start se aplică cu ajutorul unei micropipete 4—8 µl din soluţia de Meguan şi din soluţiile-standard. După uscare la temperatura camerei, cromoplaca se supune separării prin varianta ascendentă unidimensională. După cîteva ore plăcile cromatografice se scot, se usucă la temperatura camerei timp de 5 minute, după care se pulverizează cu soluţia de oxină şi în continuare cu soluţia de hipoclorit de sodiu. Rezultă pete colorate în roşu după 2—3 minute de la ultima pulverizare.

Schema 1. Reacţiile presupuse ce au stat la baza detectării Meguanului prin C.S.S.



compus cu stuctură chinonică sau cu exces de oxină



compus dichinonic Roşu.

Rezultate şi discuţii

Valorile Rf determinate în funcţie de condiţiile de lucru sînt date în tabelul 1. Se observă că prin înlocuirea acidului acetic şi a apei din fazele mobile, valoarea Rf scade foarte mult, obţinîndu-se valori mici (cazul fazei mobile 4). Prin înlocuirea dietilaminei cu metanolul (în faza mobilă 5) valoarea Rf a crescut cu un ordin de mărime Rf. De asemenea, pe mostrele de Meguan supuse studiului analitic nu s-au pus în evidenţă, impurităţi, care de multe ori pot să apară fie datorită procesului de fabricaţie, fie depozitării în mod necorespunzător. Prin utilizarea oxinei ca reactiv de detectare, sensibilitatea reacţiei de detecţie este net superioară 5 µg/ml. Meguan, comparativ cu 4-hidroxidifenilul [5].

Concluzii

S-a propus o metodă nouă de identificare a Meguanului din tablete prin CSS utilizînd 8-hidroxichinolină (oxină) şi hipocloritul de sodiu ca reactiv pentru detecţie.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE CU VALORILE Rf ALE MEGUANULUI ÎN DIFERITE CONDIŢII DE FAZE MOBILE

Nr. crt.	Faza mobilă	Timp de developare, min	Rf
1	*n*-butanol — acid acetic — apă (40—10—50)	120	0,77
2	*i*-butanol — acid acetic — apă (40—10—50)	120	0,71
3	*i*-propanol — acid acetic — apă (40—10—50)	120	0,73
4	*n*-butanol — cloroform — dietilamină (45—45—5)	120	0,034
5	*n*-butanol — cloroform — metanol — amoniac 25%. (40—15—15—15)	120	0,33

* * *

Bibliografie

1. MINCU, I., Diabetul zaharat şi obezitatea, Ed. medicală, Bucureşti, 1969, p. 209.
2. STAHL, E., Dünnshicht-Chromatographie, Ed. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1967, p. 525.
3. TITTEL, G. L. Pharm. Ztg (Frankfurt) **74**, 1964, p. 109.
4. * * * Farmacopeea română Ed. IX-a, Ed. medicală, Bucureşti, 1976, p. 452.
5. BALICA, Gh., SCHEAU, M., A II-a Conferinţă Naţională de Chimie, PÎRLOG O, ILINESCU, I., şi TUDOR C., Analitica, sept. 20—24, 1976, Varna-Bulgaria, p. 49.
6. BALICA, Gh., TUDOR C., şi PETRESCU V., Rev. Chim., 29, 1978, p. 888.
7. RACHE, T. van THOAI N şi HATT, I. L., Biochim. bioplys. Acta, **14**, 1954, p. 70.
8. TUPPY, H., MONATSH. I. **84**, 1953, p. 342

Dr. chim. GHEORGHE BALICA, medic LEONTIN BRAŞOVEANU, studenta VIORICA PETRESCU şi farmacistă ELENA POPESCU· Facultatea de medicină— Craiova. Oficiul farmaceutic.

Intrat în redacţie: 10. II. 1981

Densitatea, viscozitatea și capacitatea calorică specifică a apei

Datorită utilizării multiple a apei în laboratoare pentru etalonarea cu mare precizie a unor aparate de cercetare, mai jos sînt redate sub formă de tabele cîteva din proprietățile sale utilizate mai des.

În tabelul 1, este redată capacitatea calorică specifică a apei lipsită de aer [6] la presiunea de 101 325 Pa în intervalul de temperatură de la 0 la 100°C. Ca factor de transformare se poate considera 1 cal_{15} = = 4,1855 J.

În tabelul 2 este redată viscozitatea dinamică a apei lipsite de aer [4, 5] la presiunea de 101 325 Pa, în intervalul de temperatură de la 0 la 100°C. Pentru

Tabelul 1

CAPACITATEA CALORICĂ SPECIFICĂ A APEI LIPSITĂ DE AER ÎNTRE 0 ȘI 100°C (CONFORM SIPT-68) LA PRESIUNEA DE 101 325 Pa

°C	$Jg^{-1}K^{-1}$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4,2174	4,2138	4,2104	4,2074	4,2045	4,2019	4,1996	4,1974	4,1954	4,1936
10	4,1919	4,1904	4,1890	4,1877	4,1866	4,1855	4,1846	4,1837	4,1829	4,1822
20	4,1816	4,1810	4,1805	4,1801	4,1797	4,1793	4,1790	4,1787	4,1785	4,1783
30	4,1782	4,1781	4,1780	4,1780	4,1779	4,1779	4,1780	4,1780	4,1781	4,1782
40	4,1783	4,1784	4,1786	4,1788	4,1789	4,1792	4,1794	4,1796	4,1799	4,1801
50	4,1804	4,1807	4,1811	4,1814	4,1817	4,1821	4,1825	4,1829	4,1833	4,1837
60	4,1841	4,1846	4,1850	4,1855	4,1860	4,1865	4,1871	4,1876	4,1882	4,1887
70	4,1893	4,1899	4,1905	4,1912	4,1918	4,1925	4,1932	4,1939	4,1946	4,1954
80	4,1961	4,1969	4,1977	4,1985	4,1994	4,2002	4,2011	4,2020	4,2029	4,2039
90	4,2048	4,2058	4,2068	4,2078	4,2089	4,2100	4,2111	4,2122	4,2133	4,2145
100	4,2156									

Tabelul 2

VISCOZITATEA DINAMICĂ A APEI ÎNTRE 0 ȘI 100 °C (CONFORM SIPT-68) LA PRESIUNEA DE 101 325 Pa

Temperatură, °C	Viscozitate dinamică, η mPa·s	Temperatură, °C	Viscozitate dinamică, η mPa·s
0	1,787	51	0,537 8
1	1,728	52	0,529 0
2	1,671	53	0,520 4
3	1,618	54	0,512 1
4	1,567	55	0,504 0
5	1,519	56	0,496 1
6	1,472	57	0,488 4
7	1,428	58	0,480 9
8	1,386	59	0,473 6
9	1,346	60	0,466 5
10	1,307	61	0,459 6
11	1,271	62	0,452 8
12	1,235	63	0,446 2
13	1,202	64	0,439 8
14	1,169	65	0,433 5
15	1,139	66	0,427 3
16	1,109	67	0,421 3
17	1,081	68	0,415 5
18	1,053	69	0,409 8
19	1,027	70	0,404 2
20	1,002	71	0,398 7
21	0,977 9	72	0,393 4
22	0,954 8	73	0,388 2
23	0,932 5	74	0,383 1
24	0,911 1	75	0,378 1
25	0,890 4	76	0,373 2
26	0,870 5	77	0,368 4
27	0,851 3	78	0,363 8
28	0,832 7	79	0,359 2
29	0,814 8	80	0,354 7
30	0,797 5	81	0,350 3
31	0,780 8	82	0,346 0
32	0,764 7	83	0,341 8
33	0,749 1	84	0,337 7
34	0,734 0	85	0,333 7
35	0,719 4	86	0,329 7
36	0,705 2	87	0,325 9
37	0,691 5	88	0,322 1
38	0,678 3	89	0,318 4
39	0,665 4	90	0,314 7
40	0,652 9	91	0,311 1
41	0,640 8	92	0,307 6
42	0,629 1	93	0,304 2
43	0,617 8	94	0,300 8
44	0,606 7	95	0,297 5
45	0,596 0	96	0,294 2
46	0,585 6	97	0,291 1
47	0,575 5	98	0,287 9
48	0,565 6	99	0,284 8
49	0,556 1	100	0,281 8
50	0,546 8		

Tabelul 3

DENSITATEA APEI LIPSITE DE AER ÎNTRE 0 ŞI 40°C (CONFORM SIPT-68) LA PRESIUNEA DE 101 325 Pa

Temperatură, °C	Temperatură, °C										$\Delta\rho/\Delta t$, $kg \cdot m^{-3} \cdot °C^{-1}$	$\Delta\rho^*$, $kg \cdot m^{-3}$
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9		
	Densitate ρ, $kg \cdot m^{-3}$											
0	999,839 6	999,846 3	999,852 8	999,859 1	999,865 3	999,871 3	999,877 1	999,882 7	999,888 2	999,893 4	0,059	−0,002 6
1	999,898 5	999,903 5	999,908 2	999,912 8	999,917 2	999,921 4	999,925 4	999,929 3	999,933 0	999,936 5	0,041	−0,002 7
2	999,939 9	999,943 1	999,946 1	999,948 9	999,951 6	999,954 1	999,956 5	999,958 7	999,960 7	999,962 5	0,024	−0,002 8
3	999,964 2	999,965 7	999,967 0	999,968 2	999,969 2	999,970 1	999,970 8	999,971 3	999,971 7	999,971 9	0,008	−0,003 0
4	999,972 0	999,971 8	999,971 6	999,971 1	999,970 5	999,969 8	999,968 9	999,967 8	999,966 6	999,965 2	−0,008	−0,003 1
5	999,963 7	999,962 0	999,960 2	999,958 2	999,956 0	999,953 7	999,951 3	999,948 7	999,945 9	999,943 0	−0,024	−0,003 3
6	999,939 9	999,936 7	999,933 4	999,929 9	999,926 2	999,922 4	999,918 4	999,914 3	999,910 1	999,905 7	−0,039	−0,003 4
7	999,901 1	999,896 4	999,891 6	999,886 6	999,881 5	999,876 2	999,870 8	999,865 2	999,859 5	999,853 7	−0,053	−0,003 5
8	999,847 7	999,841 6	999,835 3	999,828 9	999 822 3	999,815 7	999,808 8	999,801 9	999,794 7	999,787 5	−0,068	−0,003 5
9	999,780 1	999,772 6	999,764 9	999,757 1	999,749 2	999,741 1	999,732 9	999,724 6	999,716 1	999,707 5	−0,081	−0,003 4
10	999,698 7	999,689 8	999,680 8	999,671 7	999,662 4	999,653 0	999,643 4	999,633 7	999,623 9	999,614 0	−0,095	−0,003 3
11	999,603 9	999,593 7	999,583 4	999,572 9	999,562 3	999,551 6	999,540 8	999,529 8	999,518 7	999,507 4	−0,108	−0,003 1
12	999,496 1	999,484 6	999,473 0	999,461 2	999,449 4	999,437 4	999,425 3	999,413 0	999,400 7	999,388 2	−0,121	−0,002 9
13	999,375 6	999,362 8	999,350 0	999,337 0	999,323 9	999,310 6	999,297 3	999,283 8	999,270 2	999,256 5	−0,133	−0,002 6
14	999,242 7	999,228 7	999,214 6	999,200 4	999,186 1	999,171 7	999,157 1	999,142 4	999,127 6	999,112 7	−0,145	−0,002 3
15	999,097 7	999,082 6	999,067 3	999,051 9	999,036 4	999,020 8	999,005 1	999,989 2	999,973 3	999,957 2	−0,157	−0,002 0
16	998,941 0	998,924 7	998,908 3	998,891 7	998,875 1	998,858 3	998,841 4	998,824 4	998,807 3	998,790 1	−0,168	−0,001 7
17	998,772 8	998,755 3	998,737 8	998,720 1	998,702 3	998,684 5	998,666 5	998,648 3	998,630 1	998,611 8	−0,179	−0,001 4
18	998,593 4	998,574 8	998,556 2	998,537 4	998,518 5	998,499 5	998,480 4	998,461 2	998,441 9	998,422 5	−0,190	−0,001 1
19	998,403 0	998,383 3	998,363 6	998,343 8	998,323 8	998,303 7	998,283 6	998,263 3	998,242 9	998,222 4	−0,201	−0,000 9
20	998,201 9	998,181 2	998,160 4	998,139 5	998,118 5	998,097 3	998,076 1	998,054 8	998,033,4	998,011 9	−0,212	−0,000 6
21	997,990 2	997,968 5	997,946 7	997,924 7	997,902 7	997,880 5	997,858 3	997,836 0	997,813 5	997,791 0	−0,222	−0,000 4
22	997,768 3	997,745 6	997,722 7	997,699 8	997,676 7	997,653 6	997,630 3	997,607 0	997,583 5	997,560 0	−0,232	−0,000 2
23	997,536 3	997,512 6	997,488 7	997,464 8	997,440 8	997,416 6	997,392 4	997,368 0	997,343 6	997,319 1	−0,242	−0,000 1
24	997,294 4	997,269 7	997,244 9	997,220 0	997,195 0	997,169 9	997,144 6	997,119 3	997,093 9	997,068 5	−0,252	0,000 0
25	997,042 9	997,017 2	996,991 4	996,965 6	996,939 6	996,913 5	996,887 3	996,861 1	996,834 7	996,808 3	−0,261	0,000 0
26	996,781 8	996,755 1	996,728 4	996,701 6	996,674 7	996,647 7	996,620 6	996,593 4	996,566 1	996,538 8	−0,270	0,000 0
27	996,511 3	996,483 7	996,456 1	996,428 4	996,400 5	996,372 6	996,344 6	996,316 5	996,288 3	996,260 0	−0,280	0,000 0
28	996,231 6	996,203 2	996,174 6	996,146 0	996,117 2	996,088 4	996,059 5	996,030 5	996,001 4	995,972 2	−0,289	0,000 0
29	995,943 0	995,913 6	995,884 2	995,854 6	995,825 0	995,795 3	995,765 5	995,735 6	995,705 6	995,675 6	−0,298	0,000 0
30	995,645 4	995,615 2	995,584 8	995,554 4	995,523 9	995,493 4	995,462 7	995,431 9	995,401 1	995,370 1	−0,306	0,000 0
31	995,339 1	995,308 0	995,276 8	995,245 6	995,214 2	995,182 8	995,151 2	995,119 6	965,087 9	995,056 1	−0,315	0,000 0
32	995,024 3	994,992 3	994,960 3	994,928 2	994,896 0	994,863 7	994,831 3	994,798 8	994,766 3	994,733 7	−0,323	0,000 0
33	994,701 0	994,668 2	994,635 3	994,602 4	994,569 3	994,536 2	994,503 0	994,469 7	994,436 4	994,402 9	−0,332	0,000 0
34	994,369 4	994,335 8	994,302 1	994,268 3	994,234 5	994,200 5	994,166 5	964,132 4	994,098 2	994,064 0	−0,340	0,000 0
35	994,029 6	993,995 2	993,960 7	993,926 1	993,891 5	993,856 7	993,821 9	993,787 0	993,752 1	993,717 0	−0,348	0,000 0
36	993,681 9	993,646 7	993,611 4	993,576 0	993,540 6	993,505 0	993,469 4	993,433 8	993,398 0	993,362 2	−0,356	0,000 0
37	993,326 3	993,290 3	993,254 2	993,218 1	993,181 8	993,145 5	993,109 2	993,072 7	993,036 2	992,999 6	−0,363	0,000 0
38	992,962 9	992,926 1	992,889 3	992,852 4	992,815 4	992,778 4	992,741 2	992,704 0	992,666 8	992,629 4	−0,371	0,000 0
39	992,592 0	992,554 5	992,516 9	992,479 2	992,441 5	992,403 7	992,365 8	992,327 9	992,289 9	992,251 8	−0,378	0,000 0
40	992,213 6											

* $\Delta\rho = \rho_d - \rho$, unde ρ_d este densitatea apei saturate cu aer

temperatura de 20°C s-a acceptat valoarea de 1,0020. Viscozitatea cinematică ∂ a apei [3] la temperatura de 20°C şi presiunea de 101 325 Pa are valoarea:

$$\partial = 1{,}003\,8 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

În tabelul 3 este redată densitatea apei [1—3] lipsite de aer, la presiunea de 101 325 Pa în intervalul de temperatură de la 0 la 40°C.

Densitatea apei lipsite de aer este maximă la temperatura de aproximativ 3,98°C şi presiunea de 101 325 Pa, avînd o valoare de 0,999 972 $\pm$ 0,000 003 kg. dm^{-3}

Bibliografie

1. GUILLAUME et al., Trav. Mém. Bureau Int. Poids Mes., **14**, 3 (1910); Weast, R. C. (Hg), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58-th Edition, CRC Press Cleveland, 1977, F-11; Stille, U., Messen und Rechnen in der Physik, 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1961, p. 286.
2. WAGENBRETH und BLANKE, PTB-Mitteilungen, **81**, 412 (1971).
3. STAS 2018-80 (Densitatea şi viscozitatea apei).
4. WEBER, W., Z. angew. Phys., 7, 96 (1955).
5. HARDY, R. C., and COTTINGTON, R. L., J. Res. NBS **42**, 573 (1949).
6. * * * Comité International des Poids et Mesures, Procès-verbaux des séances, 22, 79 et 92 (1950). Wissenschaftliche Tabellen Geigy, Teilband Körperflüssigkeiten, 8. Auflage, Basel, 1977.

DENSITATEA MERCURULUI

Densitatea mercurului la o presiune de o atmosferă standard (101 325 Pa), poate fi calculată prin utilizarea următoarei ecuaţii:

$$\rho(t_{68}; p_0) = \rho(20°\text{C}; p_0)/[1 + A(t_{68} - 20°\text{C}) + B(t_{68} - 20°\text{C})^2]$$

în care $\rho(t_{68}; p_o)$ şi $\rho(20°\text{C}; p_o)$ sînt densităţile mercurului la presiunea de o atmosferă (p_o = 101 325 Pa) la $t_{68} = t°\text{C}$ şi t_{68} = 20°C (t_{68} se referă la [1] SIPT-68). De asemenea

$$A = 18\,115 \times 10^{-8}\ °\text{C}^{-1}$$

$$B = 0{,}8 \times 10^{-8}\ °\text{C}^{-1}$$

Densitatea mercurului [2] la t_{68} = 20°C şi presiunea de 101 325 Pa este:

$$\rho(20°\text{C}; p_o) = 13\,545{,}86_7 \text{ kg/m}^3$$

iar la t_{68} = 0°C şi 101 325 Pa este:

$$\rho(0°\text{C}; p_0) = 13\,595{,}08 \text{ kg/m}^3$$

Relaţia completă [3] care poate fi folosită la determinarea presiunii barometrice cu ajutorul unei coloane de mercur, este:

$$\rho(t_{68}; p/2) = \rho(t_{68}; p_0) / [1 - k(p/2 - p_0)]$$

în care:

$\rho(t_{68}; p/2)$ este densitatea medie a mercurului la t_{68} °C într-o coloană barometrică suportată de presiunea p ce se măsoară [4], şi $k = 3{,}8 \times 10^{-11}$ Pa^{-1}

Într-o coloană de mercur unde p_1 şi p_2 sînt presiunile exercitate la partea inferioară şi superioară a suprafeţelor de mercur respective, densitatea medie a mercurului este:

$$\rho[t_{68}; 1/2(p_1 + p_2)] = \rho(t_{68}; p_0)/\{1 - k[1/2(p_1 + p_2) - p_o]\}$$

Eroarea valorii densităţii calculate este de $\pm$ 0,02 kg/m^3 în domeniul de temperatură 0°C—40°C [5].

Densitatea relativă [6] a mercurului faţă de apă, este:

$$d(\text{Hg}) = \rho(0°\text{C}; p_0)/\rho_{\max}(\text{H}_2\text{O}) = 13\,595{,}46 \text{ kg/m}^3$$
$$= 13\,595{,}08/0{,}999972 = 13\,595{,}46 \text{ kg/m}^3$$

Material prelucrat după literatura de specialitate de către dr. doc. D. I. MARCHIDAN.

Bibliografie

1. MARCHIDAN, D. I., şi CIOPEC, M., Temperatura. Scări, metode şi mijloace de măsurare. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică. 1977. Bucureşti.
2. COOK, A. H. şi STONE, N. W. B., Phil. Trans. Roy. Soc. A 250, 279 (1957); Cook, A. H., Phil. Trans. Roy. Soc. A 254,125 (1961).
3. *** Conférence Générale des Poids et Mesures, Comptes rendus des séances de la 13è Conférence Générale des Poids et Mesures, Paris 1967/68, B.I.P.M. Sèvres, 1969, S.A8.
4. BETT, K. E., HAYES, P. F. şi NEWITT, D. M., Phil. Trans. Roy. Soc. 247,59(1954).
5. Le NEINDRE, B. şi VODAR, B., Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids. London. Butterworths. 1975 (IUPAC).
6. *** Wissenschaftliche Tabellen Geigy. Teilband Körperflüssigkeiten, 8. Auflage, Basel, 1977.

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—30 NOIEMBRIE 1980

Indice alfa-numeric	STAS	Determinarea standardului	Data intrării în vigoare	Înlocuiește STAS
1	2	3	4	5
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 02	9161—81	Produse chimice lichide. Determinarea intervalului de distilare și a volumului de distilat	81—06—01	9161—72
L 11	6452/1—81	Negru de fum pentru industria cauciucului. Determinarea indicelui de adsorbție de iod	81—06—01	4652/1—71
L 11	4652/8—81	Negru de fum pentru industria cauciucului. Determinarea *p*H-ului	81—06—01	4652/8—71
L 11	4652/11—81	Negru de fum pentru industria cauciucului. Determinarea conținutului de părți fine	81—06—01	4652/11—71
L 43	11620—81	Furtunuri de cauciuc rezistente la vapori. Metode de încercare	81—06—01	—
L 46	11616—81	Anvelope de cauciuc. Ambalare, transport, manipulare și depozitare	81—05—01	—

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—31 DECEMBRIE 1980

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului	Data intrării în vigoare	Înlocuiește STAS
1	2	3	4	5
		L. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 14	11624/1—81	Soluții de fosfatare. Determinarea acidului fosforic și acidului azotic	81—07—01	—
L 48	3311—81	Mănuși chirurgicale din cauciuc	81—07—01	3311—71

STANDARDE DE STAT ANALIZATE ÎN PERIOADA 01—31 DECEMBRIE 1980

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat și decizia
L 43	2164—75	Utilaj de stins incendiu. Furtun de refulare cauciucat. Reconfirmat Dec. 553. 1980—12—22

STANDARDE DE STAT ANULATE ÎN PERIOADA 01—31 DECEMBRIE 1980

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data anulării	Decizia și cauza anulării
L 51	6255—65	Materiale plastice. Determinarea rezistenței la plesnire	01.02.1981	Întrucît metoda din acest standard nu se aplică și nici nu se standardizează pe plan mondial s-a propus anularea

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—29 FEBRUARIE 1981

Indice alfa numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuiește STAS
1	2	3	4	5
		INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 43	7276—81	Garnituri din cauciuc. Reguli pentru verificarea calității, marcare, ambalare, transport, depozitare și documente	81—09—01	7276—74
L 47	12012—81	Tălpi din cauciuc termoplastic pentru încălțăminte	81—09—01	—

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Tendințe în producția și consumul de cauciuc pe plan mondial

În cursul lunii noiembrie 1980 grupul internațional de studii pe cauciuc s-a întrunit la Kuala Lumpur în cea de a 26-a sesiune. Din referatele prezentate și din discuțiile purtate pe marginea lor se desprind următoarele tendințe în producție și consumul de cauciuc sintetic și natural.

Consumul de cauciuc, atît sintetic, cît și natural, marchează pe plan mondial o creștere foarte lentă, iar producția mondială de cauciuc sintetic prezintă o stagnare și cea de cauciuc natural o creștere lentă.

Cauza stagnării producției de cauciuc sintetic și a unei creșteri lente a producției de cauciuc natural este, în principal determinată de stagnarea producției de automobile întrucît industria de anvelope consumă aproape 70% din producția totală mondială de cauciuc.

Desigur aceste tendințe sînt medii mondiale ceea ce se diferențiază în funcție de stadiul de dezvoltare economică a diferitelor țări.

Astfel, consumul de cauciuc natural și sintetic în mii t/an, în anul 1980 și prezumat pentru anul 1981 se prezintă pe țări în tabelul 1.

Tabelul 1

	1980			1981		
	cauciuc natural	cauciuc sintetic	total	cauciuc natural	cauciuc sintetic	total
S.U.A.	637	2 075	2 712	690	2 200	2 890
Japonia	420	900	1 320	415	885	1 300
R. F. Germania	185	440	625	190	445	635
Franța	170	310	480	175	315	490
Anglia	140	285	425	135	275	410
Italia	125	275	400	123	272	395
Brazilia	83	247	330	88	260	348
Canada	88	202	290	93	220	313
India	170	43	213	175	45	220
Polonia	50	130	180	48	132	180
Mexic	53	112	165	56	119	175
Cehoslovacia	56	81	137	56	82	138
Australia	43	52	95	45	55	100
Olanda	20	70	90	20	70	90
Belgia	22	58	80	22	58	80
Suedia	11	54	65	11	54	65
Indonezia	52	12	64	54	14	68
Malaezia	45	5	50	47	6	53
Nigeria	30	7	37	32	10	42
Tailanda	31	5	36	31	5	36
Danemarca	3	17	20	3	17	20
Sri Lanka	14	—	14	15	—	15
Singapore	3	2	5	2	1	3
Birmania	6	—	6	6	—	6
Coasta de Fildeș	1	—	1	1	—	1
Alte țări	1 437	3 347	4 820	1 528	3 420	4 948
Total	3 925	8 750	12 675	4 050	9 000	13 050

Din examinarea acestor date rezultă că în unele țări puternic industrializate ca Japonia, Anglia și Italia consumul total de cauciuc estimat pe anul 1981 se prevede a fi mai redus decît cel atins în anul 1980, iar în alte țări ca Olanda, Belgia, Suedia și Danemarca consumul anului 1981 va fi egal cu cel al anului 1980. Creșteri de consum se întrevăd în țările socialiste, precum și în țări a căror economie cunoaște un proces de dezvoltare ca Brazilia, Canada, India, Mexic, Australia, Indonezia, Nigeria și altele.

În ceea ce privește evoluția producției mondiale de cauciuc, în mii t/an, situația se prezintă în tabelul 2

Tabelul 2

	1979	1 980	1981 estimat
Cauciuc natural	3 850	3 875	4 000
Cauciuc sintetic	9 300	9 000	9 150
Total	13 150	12 875	13 150

Din tabelul 2 se constată că în timp ce producția de cauciuc natural manifestă o tendință de creștere continuă, la cauciucurile sintetice producția anului 1981 se apreciază că nu va atinge nivelul celei din anul 1979.

Conform prognozei Institutului internațional al producătorilor de cauciuc sintetic producția mondială de cauciuc sintetic va atinge în anul 1985 11,1 mil t, iar cea de cauciuc natural 4,4 mil t. Pentru anul 1990 conform aceleiași prognoze se prevede un nivel de producție de 13,7 mil. t cauciuc sintetic și de 5,2 mil. t cauciuc natural.

În ceea ce privește cauciucurile sintetice, instalațiile pentru obținerea acestora aflate în țările capitaliste dezvoltate sînt într-o situație critică. Cea mai mare parte a instalațiilor pentru fabricarea cauciucurilor butadien-stirenice, polibutadienice și poliizoprenice ar fi trebuit modernizate pentru reducerea costurilor de producție, dar modernizarea lor implică investiții ce nu apar pe deplin justificate de perspectivele imediate privind desfacerea producției. Astfel, majoritatea instalațiilor din țările membre ale Pieței Comune sînt folosite doar la jumătate din capacitatea nominală de producție, situație în care producția se realizează cu costuri și mai mari decît cele ce s-ar fi obținut în cazul folosirii acestora la întreaga capacitate de producție.

În această conjunctură nu se întrevăd noi capacități în următorii doi-trei ani, orice cerere suplimentară de cauciuc sintetic putînd fi asigurată prin creșterea gradului de utilizare al instalațiilor existente. În urmă cu cîțiva ani, cînd s-a extins rapid producția de anvelope radiale, mulți specialiști apreciau că producția de cauciuc poliizoprenic va spori substanțial, fapt pe care însă viața nu l-a confirmat.

Producția mondială de cauciuc poliizoprenic s-a plafonat însă în ultimii ani, datorită costurilor ridicate a cauciucului poliizoprenic și a consumurilor ridicate de energie necesare obținerii monomerului. De aceea, cauciucul poliizoprenic care se considera în urmă cu un deceniu că va înlocui cauciucul natural, astăzi cînd prețul țițeiului a crescut atît de mult, nu mai constituie un concurent periculos pentru cauciucul natural.

Producătorii de cauciuc natural sînt optimiști, în ceea ce privește evoluția producției și desfacerii acestuia, apreciind că actualul raport de 31% cauciuc natural față de 69% cauciuc sintetic, în consumul total mondial de cauciuc, se va modifica în anii viitori în favoarea cauciucului natural, ponderea acestuia urmînd să crească la 40% din consumul total de cauciuc.

Pe această linie, în țările producătoare s-au amplificat activitățile de cercetare și s-au întocmit programe de dezvoltare a producției, de lungă durată. Astfel, Malaezia prevede o creștere a producției de cauciuc natural de la 1 600 000 t în prezent la 2 mil. t în anul 1990 și respectiv la 2,5 mil. t pentru anul 2000, o mare parte din sporul de producție urmînd a fi obținută pe seama îmbunătățirii culturilor de arbore de cauciuc.

În Indonezia, a cărei producție de cauciuc natural a atins 960 000 t în anul 1980 se prevede atingerea unui nivel de producție de 1,7 mil. t în anul 1990, iar Tailanda care a realizat o producție de cauciuc natural de 560 000 t în anul 1980 prevede atingerea unui nivel de producție de 1,4 mil. t în anul 1990 și, respectiv 2 mil. t în anul 2000.
În Brazilia, țară de origine a faimosului arbore de cauciuc, producția de cauciuc natural va spori de la 20 000 t cît este nivelul actual la cîteva sute de mii de tone, întrucît condițiile climatice și de sol din bazinul Amazonului sînt foarte favorabile pentru realizarea unor culturi intensive. În sfîrșit pe lista țărilor continentelor americane figurează și Mexicul unde se prevede atingerea unei producții de 200 000 t cauciuc natural în anul 2000.
În Africa există, de asemenea, condiții favorabile dezvoltării producției de cauciuc natural de la 220 000 t în anul 1980 la cel puțin 500 000 t la sfîrșitul acestui secol.
Ritmul de dezvoltare preconizat de aceste țări va putea fi și mai accelerat dacă prețul hidrocarburilor va crește în continuare, sau dacă volumul anual al extracției de țiței nu va putea acoperi necesarul de hidrocarburi.
Aceste dinamici au fost determinate ținînd seama și de progresele efectuate de Consiliul internațional de cercetare și dezvoltare a cauciucului natural care în ultimii doi ani a inițiat cercetări de mare amploare în diverse țări ca Malaezia, Coasta de Fildeș și Anglia. Rezultatele parțiale ale cercetărilor inițiate sînt pozitive și se estimează că pînă la sfîrșitul acestui deceniu se vor obține specii noi de plante cu o productivitate și mai mare în ceea ce privește producția de latex. În această situație, cauciucurile sintetice de uz general nu prezintă un interes deosebit în perspectivă, din punctul de vedere al investitorilor întrucît consumul acestora, se va restrînge și din cauza înlocuirii lor cu cauciucuri sintetice cu utilizare specială. Acestea din urmă reprezintă, în prezent, circa 15% din consumul total de cauciucuri sintetice și se întrevede creșterea ponderii lor în anii viitori.
Unul dintre tipurile de cauciucuri sintetice cu utilizare specială ce se întrevede a cunoaște o largă folosință sînt cauciucurile termoplastice care nu necesită vulcanizare și care se folosesc pe scară tot mai mare la izolații, placări de acoperișuri, ca adezivi și în industria de încălțăminte pentru tălpi ce prezintă o rezistență superioară la îndoire și la uzură. Consumul acestora a depășit în prezent în S.U.A. 80 000 t/an și în țările vest-europene 60 000 t/an și se prevede ca în anii viitori acestea să crească în continuare, situația care generează noi investiții pentru realizarea lor.

Problèmes econom. 12, 1980 M.L.

Noi domenii de utilizare ale sulfului

Deși prețul sulfului ($/t) a crescut spectaculos în cursul anului 1980 așa cum rezultă din tabelul 1 experții apreciază că în viitor el va cunoaște noi domenii de utilizare, producția mondială de sulf estimîndu-se că va depăși consumul la utilizările actuale. Aceasta datorită atît descoperirii și exploatării unor noi zăcăminte de sulf nativ din diferite țări în trecut importatoare, cît și faptului că extinderea utilizării cărbunilor în condițiile unor reglementări tot mai exigente privind prevenirea poluării mediului înconjurător impun recuperarea sulfului.

Tabelul 1

	tr. II/1979	tr. I/1980	tr. II/1980
Canada fob Vancouver	50—60	75—85	95—115
Polonia fob Gdansk	65—70	85—90	110—120
S.U.A. fob U.S. Gulf	75—80	95—100	115—125
Orientul Mijlociu fob Gulf	70—94	100—120	130—140

Cercetări extinse privind găsirea unor noi domenii de utilizare a sulfului se fac în principal în țările exportatoare. Astfel, Institutul pentru dezvoltarea sulfului din Canada a prezentat recent o serie de produse noi cu sulf ca asfalturi cu sulf, beton cu sulf, blocuri pentru construcții pe bază de sulf etc., în care se urmărește înlocuirea cimentului, cel puțin parțial cu sulf obținîndu-se produse cu proprietăți foarte interesante. Un prim produs nou în care se folosește sulful este așa-numitul Thermopave, respectiv un amestec de nisip, sulf și asfalt folosit la pavarea șoselelor. Acest produs a cărui tehnologie a fost pusă la punct de compania Shell, este folosit ca material de pavaj. În alte produse ponderea sulfului crește scăzînd cea a asfaltului pînă la reducerea completă a asfaltului. În general asfalturile cu sulf conțin 20—40% sulf. Prin amestecarea sulfului cu bitum circa 20% din sulf raportat la greutatea bitumului se dizolvă în bitum așa încît dacă se face un amestec de 20% sulf și 80% bitum se obține o soluție perfect omogenă foarte ușor de preparat, dar la acest conținut de sulf, proprietățile asfaltului obținut sînt inferioare celor cu un conținut de sulf mai ridicat. Pentru obținerea unor asfalturi de calitate superioară este necesară creșterea proporției de sulf, situații în care excesul de sulf peste cantitatea ce se dizolvă trebuie foarte fin dispersată în masa de bitum, ceea ce implică folosirea unor echipamente de preparare deosebite. De obicei se introduce simultan sulf topit și bitum topit în dispozitivele de amestecare, unde se obține o emulsie de sulf în asfalt.
Aceste asfalturi se folosesc la pavarea șoselelor. Conform unui studiu de prognoză ponderea asfalturilor cu sulf din totalul asfalturilor utilizate în S.U.A. va spori de la 8% în 1985 la 15% în 1990 și, respectiv 35% în 1995.
Un alt nou domeniu de utilizare a sulfului îl constituie folosirea acestuia la fabricarea unor betoane alcătuite din sulf, agregate și aditivi. În betoanele cu sulf nu se folosește nici ciment nici apă. Betoanele cu sulf au proprietăți fizico-mecanice bune și sînt foarte rezistente la acțiunea corosivă a acizilor. Primele utilizări ale sulfului la fabricarea betoanelor s-au făcut în Canada unde rezistența acestora la temperaturi coborîte s-au dovedit a fi superioară tuturor betoanelor cunoscute pînă în prezent.
Betoanele cu sulf au fost folosite la confecționarea pardoselilor din halele în care sînt montate instalații în care se lucrează cu acizi și săruri minerale puternic corosive care au distrus în timp scurt pardoselile, confecționate cu ciment portland. Licența fabricării acestor betoane a fost preluată de către S.U.A., de unele țări vest-europene, Japonia și altele.
Un alt produs pentru care industrializarea se prevede a fi foarte rapidă îl constituie blocurile cu sulf, un fel de cărămizi în care sulful are rolul de liant al agregatelor minerale folosite. Acestea se obțin prin amestecarea componenților și presarea amestecului în matrițe de dimensiuni convenabile. După presare se obțin produse compacte cu rezistențe chimice și mecanice superioare.
Desigur, că extinderea utilizării sulfului în produsele amintite depinde și de costul acestora.
Conform unei prognoze făcute în S.U.A. prețul bitumului și prețul maxim al sulfului pentru a putea fi utilizat la fabricarea asfalturilor cu sulf sînt, în perioada 1980—1983, următoarele, în dolari/t:

Anul	*Prețul asfaltului*	*Prețul limită al sulfului*
1980	143	91
1981	233	148
1982	272	174
1983	295	189

Dacă creșterea prețului sulfului va depăși aceste limite, asfaltul și betoanele cu sulf vor avea o utilizaie mai restrînsă, limitată numai la situațiile în care betoanele obișnuite nu rezistă la acțiunea corosivă a pardoselilor din anumite hale de fabricație.

Sulphur, nr. 150, sept.-oct. 1980.

Noi aspecte în problema asigurării cu resurse energetice

Institutul de economia energiei de pe lîngă Universitatea din Köln a elaborat un studiu cu privire la posibilităţile de asigurare cu resurse energetice a R. F. Germania, din care se desprind următoarele aspecte:

Majoritatea ţărilor dezvoltate din punct de vedere economic nu îşi acoperă din resurse proprii necesarul total de materii prime energetice fiind nevoite să recurgă la importul acestora. Astfel, R. F. Germania la nivelul anului 1980 şi-a acoperit necesarul de energie numai în proporţie de o treime din resurse proprii, iar restul de două treimi prin importul de materii prime energetice. În această situaţie problema asigurării de resurse energetice din import în condiţiile de creştere continuă a preţului ţiţeiului ridică problema reorientării producţiei de energie spre alte materii prime decît hidrocarburile.

De altfel, toate prognozele efectuate în ultimul deceniu cu privire la evoluţia preţului ţiţeiului au fost depăşite de nivelul real al creşterii acestuia aşa încît o prognoză unitară cu privire la evoluţia lui pînă la sfîrşitul acestui secol este de-a dreptul riscantă.

Experţii acestui institut au efectuat o prognoză privind evoluţia preţului ţiţeiului pînă în anul 2000, estimînd că la nivelul acestui an, preţul barilei de ţiţei va putea varia între 36—60 dolari 1980 în funcţie de o serie întreagă de factori printre care o pondere importantă o va ocupa volumul cererii. În măsura în care omenirea va trece masiv pe folosirea altor resurse energetice, iar consumul de ţiţei se va limita în principal numai pe folosirea lui în industria petrochimică, preţul ţiţeiului va spori foarte puţin în raport cu cel actual, în timp ce, în măsura în care omenirea nu va renunţa la ţiţei şi derivatele sale în scopuri energetice, preţul acestuia va continua să crească pînă la dublarea celui actual.

Această situaţie a generat studierea costului energiei conţinută într-un baril de ţiţei echivalent, exprimată în dolari 1979, folosind diferite resurse energetice. Costurile au fost determinate pe baza nivelului tehnologiilor cunoscute în anul 1980. Acestea sînt următoarele în condiţiile ţărilor vest-europene sau, după caz, în condiţiile S.U.A.: (tabelul 1).

Din examinarea acestor valori rezultă în mod evident că la nivelul tehnologiilor anului 1980 energia solară, precum şi cea obţinută din biomasă sînt încă foarte scumpe pentru a putea fi larg extinse.

De asemenea, rezultă în mod evident că după ţiţei, cărbunele şi energia nucleară constituie cele mai ieftine resurse energetice, costul energiei obţinute din ţiţeiul extras din zăcămîntul submarin din Marea Nordului fiind comparabil cu cel obţinut din cărbune sau cu ajutorul energiei nucleare. Tot din acelaşi tabel rezultă în mod pregnant faptul că la nivelul cunoştinţelor tehnologice actuale, gazificarea sau lichefierea cărbunilor în scopuri energetice este prohibitivă, costul energiei obţinute prin această prelucrare urcînd pînă la de trei ori în comparaţie cu cel rezultat prin arderea directă a cărbunilor.

Tabelul 1

Cărbuni din zăcăminte proprii în S.U.A.	3,5—5
Cărbuni din import pentru ţările vest-europene	8—13
Cărbuni din zăcăminte proprii în ţările vest-europene,	10—14
Cărbuni bruni din zăcăminte proprii în ţările vest-europene,	5—9
Ţiţei din Orientul apropiat adus în ţările vest-europene,	0,8—2
Ţitei din Marea Nordului adus în ţările vest-europene,	7—12
Produse din gazeificarea cărbunilor proprii în S.U.A.	30—37
Produse din gazeificarea cărbunilor importaţi în ţările vest-europene,	30—44
Produse din gazeificarea nisipurilor bituminoase,	15—25
Produse din gazeificarea sistemelor bituminoase,	15—35
Gaze naturale importate în vestul Europei,	10—23
Produse din gazeificarea cărbunilor cu puteri calorice mici în S.U.A.	18—24
Gaze naturale substituite în S.U.A.	23—35
Energia nucleară,	7—12
Energia din biomasă,	31—62
Energia solară,	51—130

De aceea, gazificarea cărbunilor sau lichefierea acestora nu se prevede a fi extinsă în viitor pe plan mondial întrucît realizarea unor instalaţii pentru prelucrarea cărbunilor pe astfel de procedee implică investiţii uriaşe. De aceea părerea că prelucrarea cărbunilor prin aceste procedee se va limita numai pentru obţinerea de produse chimice care le vor înlocui pe cele petrochimice se conturează tot mai mult.

Chem. Ind. nr. 12, 1980 M. L.

• tehnico-ştiinţifice •

Un nou procedeu pentru granularea sulfului

Compania nord-americană, Foster Wheeler, a pus la punct un nou procedeu pentru granularea sulfului pe baza căruia s-a pus în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an sulf granulat, produsul sub această formă fiind mai uşor de manipulat şi de depozitat, întrucît se elimină complet pierderile sub formă de pulbere ce se răspîndesc în aer poluînd astfel mediul înconjurător. Procedeul permite, în funcţie de necesităţi, obţinerea unor granule sferice dure sau a unor granule de formă neregulată mai poroase, acestea din urmă fiind preferate pentru agricultură. Ca materia primă se poate utiliza orice fel de sulf (nativ sau provenit prin procedeul Claus) cu un conţinut minim de 99,5% sulf, cu un conţinut maxim de 0,05% cenuşă, 0,05% carbon şi cu un conţinut de arsen, selen şi telur la nivelul sulfului comercial. Sulful granulat uzual are mărimea granulelor între 3 şi 4 mm cu maxim 2% granule între 0,2 şi 1 mm şi maxim 8% granule între 1 şi 2 mm. Pentru granulare, sulful topit este pompat printr-un filtru echipat cu manta de abur, în care are loc separarea eventualelor impurităţi solide. Din filtru, sulful este introdus în granulator care are o formă cilindrică verticală şi este echipat cu un taler conţinînd perforaţii. Sulful topit este distribuit pe acest taler de unde curge prin perforaţii pe un al doilea taler răcit cu apă. În timpul căderii pe suprafaţa picăturii de sulf se formează o crustă de sulf solidificat, granula astfel formată solidificîndu-se complet sub acţiunea apei de răcire ce se scurge împreună cu granulele de sulf pe cel de al doilea taler. Şlamul de granule de sulf şi apă trece printr-o sită care reţine sulful granulat. Acesta este trecut printr-o centrifugă continuă pentru eliminarea apei, la ieşirea din centrifugă umiditatea sulfului granulat nedepăşind 2%. Apa separată de granulele de sulf este recirculată printr-un turn de răcire de unde se reintroduce în granulator.

Consumurile specifice pentru o tonă de sulf granulat sînt următoarele:

energie electrică,	2,86 kWh
abur,	13,3 kg/t
apă de proces,	100 kg/t
chimicale,	0,03 dolari/t
manoperă directă,	11 t/om oră

O instalație cu o capacitate de producție de 13,5 t/oră sulf granulat este estimată ca valoare de investiție în prețuri S.U.A. — 1980 la 1 milion dolari.

Sulphur nr. 150, 1980 M. L.

Progrese în tehnologia de fabricație a sulfurii de carbon

Deși sulfura de carbon este foarte volatilă, toxică, inflamabilă și explozivă în amestec cu aerul, limita maximă admisibilă în aer, în S.U.A. fiind 20 p.p.m., ea continuă să fie un solvent larg folosit la fabricarea fibrelor artificiale și a celofanului, la fabricarea tetraclorurii de carbon, la vulcanizarea la rece a cauciucurilor, la regenerarea unor catalizatori din industria de prelucrare a țițeiului, în medicina veterinară, la fabricarea unor fungicide și a unor compuși organici cu sulf, precum și ca solvent în numeroase sinteze organice. Repartiția consumului de sulfură de carbon pe principalii consumatori diferă de la o țară la alta, principalul consumator rămînînd în toate cazurile industria fibrelor artificiale. Astfel, în timp ce în Japonia această ramură consumă circa 63% din consumul total de sulfură de carbon, în S.U.A. ea consumă numai 37%. Locul al doilea printre principalii consumatori de sulfură de carbon îl ocupă industria celofanului (23% în S.U.A. și, respectiv 17% în Japonia). Altă consumatoare importantă este tetraclorura de carbon, care consumă în S.U.A. 23% din consumul total de sulfură de carbon, iar în Japonia numai 8%. Deși a fost descoperită de circa două secole cînd s-a observat formarea sulfurii de carbon la încălzirea unui amestec de mangal și pirită la temperaturi ridicate, ea a început să fie produsă de-abia acum un secol prin încălzirea unui amestec de cocs și sulf la temperatura de 850—900° și la presiune atmosferică. Ani de-a rîndul acesta era unicul procedeu de preparare a sulfurii de carbon și decurgea în retorte încălzite din exterior în care sulful era introdus în stare topită. Vaporii de sulf formați în retortă erau trecuți peste stratul de mangal ce se află amplasat la partea superioară a retortei. Periodic acesta este completat prin capacul retortei, iar cenușa este evacuată pe la baza retortei. Prin capacul retortei se degajă produsele volatile din care, după răcire se recuperează sulfura de carbon. Aceasta se purifică apoi prin distilare. În afara unor consumuri energetice mari acest procedeu mai prezintă și dezavantajul unor durate mici de utilizare a retortelor.

Aceste dezavantaje au dus la abandonarea folosirii procedeului de fabricație a sulfurii de carbon cu ajutorul retortelor.

În urmă cu două decenii a fost pus la punct un procedeu de fabricare a sulfurii de carbon din gaz metan și vapori de sulf prin trecerea acestora în amestec peste un catalizator în strat fix la temperaturi în general mai coborîte decît cele folosite la fabricarea sulfurii de carbon în retorte, dar la presiuni mai ridicate. În proces rezultă în paralel cu sulfura de carbon și hidrogenul sulfurat, din cantitatea totală de sulf introdusă în proces, jumătate regăsindu-se în sulfura de carbon și jumătate în hidrogenul sulfurat, situație datorată căreia, instalația pentru a fi rentabilă trebuie cuplată cu o instalație Claus de recuperare a sulfului din hidrogenul sulfurat, rezultat.

Acest procedeu a fost extins de-a lungul anilor în sensul că în locul metanului a fost folosit propanul sau hidrocarburi lichide, iar catalizatorul a fost utilizat în pat fluidizat.

Pe astfel de variante sînt în funcțiune numeroase instalații pentru fabricarea sulfurii de carbon mai ales în țările care nu dispun de gaze naturale.

Creșterea prețului hidrocarburilor a reactualizat însă în ultimul timp procedeul elvețian al companiei Maurer de obținere a sulfurii de carbon din mangal și sulf în cuptor electric. Primul cuptor pe acest procedeu a fost pus în funcțiune în Finlanda în anul 1952 și de atunci au mai fost construite și puse în funcțiune în diferite țări peste 55 de astfel de cuptoare.

Procedeul Maurer cuprinde următoarele patru faze principale:

— prepararea materiilor prime;

— reacția de formare a sulfurii de carbon;

— recuperarea sulfurii de carbon;

— purificarea sulfurii de carbon.

Ca materii prime se folosesc:

— sulful cu un conținut minim de 98,5%, cu un conținut maxim de cenușă de 0,7% și de bitum de maxim 1,0%, lipsit de arsen;

— mangalul cu un conținut de carbon de minim 66%, cu un conținut de materii volatile de maxim 20%, cu o umiditate de maxim 10% și cu un conținut în cenușă de maxim 4%; mangalul trebuie să aibă marimea între 20 și 70 mm și să fie lipsit de praf.

În locul mangalului se poate folosi cocsul de petrol sau cocsul provenit din cărbuni bruni, mai ales în țările care nu dispun de lemn pentru obținerea mangalului.

Cocsul conține în afara umidității și compuși volatili care pot reacționa cu sulful cu formare în mod deosebit de hidrogen sulfurat care duce la scăderea randamentului de obținere a sulfurii de carbon. Din aceste motive cocsul trebuie în prealabil calcinat în calcinatoare cilindrice verticale construite din oțel și căptușite cu cărămizi refractare și încălzite electric cu ajutorul a trei electrozi conectați la un transformator de tensiune variabil. În aceste condiții pe la partea superioară a calcinatorului se degajă umiditatea și materiile volatile, iar pe la partea inferioară se evacuează cocsul. Sulful, care în general se aprovizionează în formă solidă este topit și depozitat într-un rezervor unde impuritățile se separă prin decantare.

Reacția de formare a sulfurii de carbon decurge în cuptoare cilindrice verticale confecționate din oțel și căptușite cu cărămizi refractare. Un asemenea cuptor are un diametru de circa 1 metru și o înălțime de circa 2,4 m.

Căldura necesară reacției este realizată cu ajutorul a doi electrozi ce pătrund în cuptor, unde cocsul se comportă ca un conductor între cei doi electrozi. Temperatura cuptorului este controlată prin reglarea tensiunii curentului ce trece prin electrozi.

Cocsul sau mangalul este introdus pe la partea superioară a cuptorului în mod periodic în timp ce sulful topit este introdus cu ajutorul unei pompe prin partea laterală în mai multe locuri. Temperatura de reacție este menținută între 800 și 1000°C. Pe măsură ce sulful se vaporizează el trece prin stratul de cocs cu formare de sulfură de carbon. Cuptorul trebuie oprit cîteva ore odată la 4—6 săptămîni pentru evacuarea cenușii și odată pe an pentru revizie. Fiecare cuptor are o capacitate de producție de 10 t/zi sulfură de carbon. Pentru capacități de producție mai mari instalația se echipează cu mai multe cuptoare; gazele rezultate din cuptor sînt evacuate pe la partea superioară a acestuia sînt trecute apoi printr-un separator care reține particulele de cocs antrenate și apoi răcite pentru a condensa vaporii de sulf nereacționați. După condensare sulful este reintrodus în circuit.

După condensarea sulfului, gazele sînt trecute printr-un condensator răcit cu apă unde se condensează majoritatea sulfurii de carbon formate, sub forma unui produs brut. Urmele de sulfură de carbon necondensată din gaze sînt recuperate prin spălarea acestora cu ulei în turnuri de absorbție. Gazele astfel purificate sînt evacuate în atmosferă. Uleiul conținînd sulfură de carbon este încălzit pentru evaporarea sulfurii de carbon care este recuperată prin condensare, iar uleiul reintrodus în circuit după ce este răcit în prealabil.

Sulfura de carbon brută conține urme de sulf și de hidrogen sulfurat ce sînt eliminate prin distilare în două coloane. În prima se separă sulful care este reciclat, iar în a doua hidrogenul sulfurat. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de sulfură de carbon prin procedeul descris sînt următoarele:

— sulf, kg	920
— cocs, mangal calcinat, kg	180
— energie electrică, kW	1100
— aburi 4 at., k g	900
— apă de răcire, m³	60
— apă rece (5°C), m³	10

Sulphur nr. 150, 1980 M.L.

Generator de hidrogen

Două societăți japoneze au pus la punct un generator de hidrogen pur și uscat, economic. Principiul de funcționare al

dispozitivului este următorul: se descompune metanolul în hidrogen și bioxid de carbon prin reformare catalitică cu abur și apoi se separă vaporii de apă din amestecul gazos prin condensare, sau prin adsorbție, dacă se urmărește un produs final cu 99,00% hidrogen uscat, al cărui punct de rouă este −70°C. Un astfel de generator este complet automatizat și poate fi utilizat intermitent, fără a avea vreo influență asupra catalizatorului sau adsorbantului.

Informations Chimie, nr. 210, ian-febr. 1981, p. 96 L. B.

Biozan: un produs secundar bogat în azot

Societatea Rhône-Poulenc produce vitamina B12 la instalația sa de lîngă Ellenf din Franța, prin creșterea unor anumite microorganisme pe un mediu biologic steril, care constă din materii prime naturale cum sînt: melasele de sfeclă, apă și săruri minerale. După separarea vitaminei B12, reziduurile au fost, pînă recent, purificate și descărcate ca ape reziduale. În prezent, aproximativ 70% din aceste materiale reziduale se utilizează ca un îngrășămînt organic și se prevede ca în anul 1982 să se utilizeze tot reziduul în acest scop. Materialul rezidual, care este cunoscut ca biozan, este pulverizat ca un îngrășămînt lichid. O tonă de biozan conține aproximativ 10 kg azot, 2 kg fosfor și 1 kg potasiu. În sol, biozanul se sfărîmă treptat și nu rămîn reziduuri toxice.

Nitrogen nr. 129, ian-febr. 1981, p. 40 L. B.

O tehnologie nouă de producere a zirconiului

Institutul de cercetări Ishizuka (Hiratsuka, Japonia) a pus la punct un procedeu de distilare care permite obținerea zirconiului fără hafniu la un preț de cost mult mai scăzut decît prin metodele clasice. Trebuie menționat că zirconiul este utilizat în reactoarele de fisiune și că hafniul, care absoarbe neutronii, trebuie eliminat. O singură fază de fracționare prin distilare înlocuiește extracția precipitarea, calcinarea și clorurarea din procedeele utilizate obișnuit. Prin procedeul Ishizuka clorura de zirconiu este separată de clorura de hafniu și de alți compuși minerali prin distilarea la 400−500°C și 20−25 atm. Conținutul în hafniu al buretelui de zirconiu obținut variază între 30 și 80 p.p.m.

Informations Chimie nr. 210, ian-febr. 1981, p. 102 L. B.

Extracția P_2O_5 cu bisulfat de amoniu

Utilizarea sulfatului de amoniu sau a bisulfatului de amoniu pentru acidularea rocii fosfatice a fost studiată de mult timp, dar o tehnologie industrială nu a fost pusă la punct. Diferite scheme au fost cercetate, la scară de laborator, în S.U.A., Anglia și India. În prezent, Universitatea din Alexandria (Egipt) a utilizat, în acest scop, rocă fosfatică egipteană. Roca fosfatică din regiunea Sibaiya este acidulată cu amestecuri de bisulfat de amoniu, sulfat de amoniu și acid azotic în diferite raporturi moleculare de HNO_3: CaO și NH_4HSO_4: CaO (raporturile moleculare optime s-au constatat a fi 0,9 și respectiv 1,0). La o temperatură de reacție de 80°C și un timp de reacție de aproximativ 30 min. randamentul de solubilizare a P_2O_5 este de 96%. Produsul obținut prin acidulare poate fi utilizat pentru producerea îngrășămintelor N: P. Sulfatul de calciu obținut poate fi filtrat și reconvertit în sulfat de amoniu prin procedeul Merseberg.

Phosphorus and Potassium, nr. 111, ian-febr. 1981, p. 37 L. B.

Progrese în industria îngrășămintelor cu azot

În cadrul Institutului de tehnologie chimică de la Sofia s-a pus la punct un nou procedeu pentru creșterea capacității de producție a instalațiilor de amoniac care constă din folosirea în reactorul de sinteză a 3−4 straturi de catalizatori diferiți ca structură chimică și compoziție granulometrică, în locul unui singur catalizator, de mărime uniformă și compoziție unică. La stabilirea compoziției și a granulației catalizatorilor pe fiecare strat s-a urmărit obținerea unei activități catalitice maxime în funcție de temperatură. Astfel, la un reactor echipat cu patru straturi de catalizatori s-au folosit următorii catalizatori, fiecare pe alt strat: SA 1 (7−10 mm) SA 2 (3−5 mm), SA 1 (5−7 mm) și SA 1 N (5−7 mm) în proporție de 3, 51, 30 și 16%. Aceste proporții se referă la cantitățile de catalizator din fiecare strat raportate la cantitatea totală de catalizator din reactor. Cantitatea de amoniac suplimentară obținută prin această metodă este de 15,5% în comparație cu cea obținută prin folosirea unui singur catalizator de o singură granulație în toate cele patru straturi.

În Uniunea Sovietică s-a studiat efectul unor agenți-activi de suprafață asupra stabilității termice a azotatului de amoniu. Încercările de laborator s-au făcut comparativ cu azotatul de amoniu conținînd 0,3% sulfat de amoniu și azotatul de amoniu, tratat cu amine superioare ale hidrocarburilor alifatice normale, și cu acizi alifatici. Toți agenții activi de suprafață testați au dovedit o acțiune de reducere a tendinței de aglomerare a azotatului de amoniu. De asemenea, s-a constatat că prin folosirea acestor agenți activi de suprafață nu coboară temperatura de descompunere termică a azotatului de amoniu.

Tot în Uniunea Sovietică s-au studiat posibilitățile de purificare a apelor reziduale rezultate de la fabricarea sulfatului de amoniu și a azotatului de amoniu utilizînd procedee de osmoză inversă. În acest scop au fost folosite membrane de acetat de celuloză. Cele mai bune rezultate au fost obținute la presiunea de 90 at. la membrane a căror permeabilitate este mai mare de 300 l/m² și zi. Prin această metodă impuritățile existente în apele reziduale rezultate de la fabricarea sulfatului de amoniu au fost separate într-o proporție de peste 90%, iar din cele reziduale de la fabricarea azotatului de amoniu în proporție de peste 85%. Efluenții purificați prin acest procedeu pot fi refolosiți prin recirculare la fabricarea îngrășămintelor respective.

În Republica Democrată Germană s-a realizat un nou îngrășămînt de uree cu aditivi care conține un inhibitor al ureazei și prezintă în același timp proprietăți de depozitare bune. Aditivul se adaugă ureei într-o soluție de bitum dizolvat în uleiuri minerale, concentrația bitumului putînd varia între 5 și 40%. Aditivul constituit dintr-una sau mai multe substanțe biologice-active este introdus în soluția de bitum în ulei după ce aceasta este amestecată, cu ureea granulată. Rezultate bune s-au obținut în următoarele condiții: 25 kg uree de granulată s-au amestecat cu 75 g soluție de bitum în ulei la temperatura de 20°C. După două minute de amestecare se introduce peste granule 116 g de ester fenilic al acidului diamido fosforic, întreaga masă fiind amestecată în continuare încă două minute. Ureea astfel obținută conține pe suprafață granulelor un inhibitor al ureazei.

În Uniunea Sovietică s-a pus la punct un procedeu continuu de fabricarea de îngrășăminte de tipul ureoformaldehidice din soluții concentrate. În acest procedeu ureea este dizolvată la temperatura de 50−55°C într-o soluție de formaldehidă pentru a asigura un raport molecular uree:formaldehidă de 1,6÷1. Această soluție este stabilizată cu hidroxid de sodiu la *p*H 7−10 cu formarea de metilol-uree. O parte din soluția de formaldehidă (12−15%) este acidulată cu acid sulfuric pînă la un *p*H de 0,5−1,9. Aceasta este amestecată cu soluția de metiloluree, situație în care se produce o reacție de policondensare cu formare de metiloluree.

Produsul rezultat se prezintă sub forma unor granule albe și au un conținut în azot de 31−40% din care 55−60% este solubil în apă. Din procedeul descris nu rezultă ape reziduale sau noxe gazoase ce se pot răspîndi în atmosferă. Singurul subprodus din proces este aburul condensat în proporție de 400 kg/t de îngrășămînt.

Compania engleză ICI a pus la punct un nou procedeu de sinteză a amoniacului ce face obiectul brevetului S.U.A. 4213954. Ca materie primă se folosește cărbunele care în prezența vaporilor de apă și a oxigenului este transformat în gaz de sinteză. Acest gaz este trecut printr-un reactor în care în prezența catalizatorilor are loc în prezența vaporilor de apă conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon și hidrogen.

După separarea oxizilor de carbon și a vaporilor de apă de hidrogen, acesta în amestec cu azotul sînt introduse în reactorul de sinteză la presiunea de 40−80 at. După reacție gazele sînt răcite la temperatura de sub 150°C cu recuperarea căldurii.

În Japonia s-a pus la punct un nou procedeu de purificare a gazelor reziduale ce conțin oxizi de azot; acest procedeu face obiectul brevetului S.U.A. nr. 4212853 și se aplică atît la gazele reziduale rezultate de la fabricarea acidului azotic, cît și la cele rezultate din combustia fracțiunilor petroliere sau a combustibililor solizi în termocentrale.

Toate gazele reziduale conținînd oxizi de carbon, indiferent de proveniență sînt trecute conform acestui procedeu printr-un scruber în care sînt spălate cu o soluție apoasă conținînd uree și cantități catalitice de ioni de brom sau de clor. Proporția de uree în soluție este de 0,01—30%, iar ionii de halogen se găsesc în concentrație de circa 0,01 g/l. Oxizii de azot reacționează cu ureea și sînt transformați în produse netoxice ca azot, bioxid de carbon și apă. De exemplu, în cazul unor gaze de ardere conținînd 300 p.p.m. oxizi de azot cu un raport variabil între bioxidul de azot și oxidul de azot dacă sînt trecute printr-un scruber în contra curent cu o soluție conținînd 100 g/l uree, 50 g/l acid sulfuric și 59,5 g/l bromură de potasiu, la temperatura de 50°C, la un debit de curgere a soluției de 0,5 l/oră și la un debit de curgere a gazelor de 50 l/oră, randamentul de reținere a oxizilor de azot a fost de 55%.

Repetînd aceeași probă în aceleași condiții, însă fără folosirea de bromură de potasiu, randamentul de reținere a oxizilor de azot a fost de numai 39%.

Un alt procedeu japonez de înlăturare a oxizilor de azot din gazele reziduale de la instalațiile de fabricare a acidului azotic care constituie obiectul brevetului S.U.A. nr. 4213944 folosește ca agent de descompunere a oxizilor de azot amoniacul și apa oxigenată. Produsele de descompunere rezultate sînt azotul și apa.

În funcție de conținutul în oxizi de azot existent în gazele reziduale supuse purificării amoniacul se introduce în proporție de 0,3—10 moli pentru un mol de oxizi de azot, iar apa oxigenată în proporție de 0,03—3 moli pentru un mol de oxizi de azot. Amoniacul se introduce prin injecție în gazele reziduale fierbinți la temperatură de peste 800°C și joacă rolul de agent de reducere al oxizilor de azot ducînd la azot elementar și apă. Apa oxigenată se introduce după amoniac, la temperaturi între 400 și 800°C tot prin injecție. Rolul apei oxigenate este acela de creștere a activității amoniacului și de descompunere a amoniacului nereacționat. Față de alte procedee folosite pînă acum, acesta apare mai costisitor, utilizarea lui limitîndu-se în cazul unor emisiuni de oxizi de azot în zonele de locuit.

Compania italiană Montedison a pus la punct un procedeu nou, izobaric, cu dublă recirculație pentru sinteza ureei. Noul procedeu ce constituie obiectul brevetului S.U.A. 4208347 decurge la temperaturi între 170 și 205°C și la presiuni între 100 și 250 at cu un raport molar între amoniac și bioxidul de carbon de 2,5—10:1. Ca produs secundar în proces se formează carbamatul de amoniu. Produsul de reacție este supus unui tratament termic în două trepte consecutive la aceeași presiune la care are loc și sinteza propriu-zisă. În prima treaptă produsul este încălzit pentru descompunerea carbamatului de amoniu rezidual. Produsele de descompunere rezultate sînt separate împreună cu o parte din excesul de amoniac. Excesul de amoniac rămas este separat în cea de a doua treaptă prin încălzire în continuare și adaos de bioxid de carbon.

Fert. Ab. noiemb. — decemb. 1980 M.L

Tîrgul internațional de la Leipzig, 6—12 septembrie 1981

Această ediție a Tîrgului va oferi celor 6 000 de expozanți din 50 de țări din întreaga lume, prilejul de a-și etala cele mai noi realizări ale industriei și tehnicii și posibilitatea de lărgire a relațiilor de cooperare economică, încheieri de contracte comerciale și schimb de informații tehnico-științifice.

O mare atenție se acordă sectorului de chimie, care va fi reprezentat în primul rînd de cele trei mari grupe de specialitate: Produse agrochimice; Utilaje și instalații chimice; Mașini pentru prelucrarea materialelor plastice.

Produsele farmaceutice și cosmetice, precum și diverse alte articole de profil vor fi expuse în standurile firmelor și întreprinderilor de comerț exterior prezentate la această manifestare economică internațională devenită tradițională.

Simpozioanele și conferințele tehnico-științifice de specialitate vor completa programul bogat de manifestări al Tîrgului de toamnă de la Leipzig.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibre de faze la amestecuri binare de hidrocarburi. În ultimii ani au fost publicate diferite metode pentru calcularea în prealabil a echilibrelor de faze ale unor amestecuri binare pe bază de măsurători de presiune de vapori. Determinările presiunii de vapori se fac funcție de temperatură și concentrație și necesită o aparatură foarte simplă. Autorii au folosit șapte procedee pentru calcularea echilibrului de faze a nouă amestecuri binare, din date de presiuni de vapori. Au fost cercetați algoritmii de calcul și comparate rezultatele obținute. Comparația a fost făcută în primul rînd cu privire la exactitatea fracțiilor molare calculate, comparativ cu valorile experimentale. Se discută, însă, și specificul numeric al diferitelor metode. Metodele aplicate sînt: o metodă de regresie și șase metode iterative, pe baza relației Gibbs-Duhem. Procedeele iterative necesită aproximarea datelor experimentale ale presiunii de vapori. Aplicația practică a rezultatelor, de exemplu pentru simularea unei coloane de separare, necesită regresia fracțiilor molare a vaporilor urmată de rezolvarea iterativă a relației Gibbs-Duhem. Fiecare din cele șapte procedee de calcul sînt discutate pe larg în articol.

WOZNY, G. și CREMER, H., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 2, febr. 1981, p. 89—95.

E. B.

Entalpiile de diluție a soluțiilor apoase de metavanadat de sodiu și de amoniu. Vanadiul poate fi obținut prin separarea sărurilor sale de sodiu și precipitarea sub formă de polivanadat de amoniu. Importanța industrială a acestui procedeu a necesitat efectuarea de studii pentru determinarea entalpiilor de diluție a soluțiilor apoase de metavanadat de sodiu și de amoniu. Aceste valori au fost obținute într-un domeniu diferit de concentrații molale (0,042—1,008 mol/kg, pentru soluțiile de metavanadat de sodiu și 0,009—0,031 mol/kg pentru soluțiile de metavanadat de amoniu), cu ajutorul unui microcalorimetru în flux la temperatură de 303,15K. S-a constatat că entalpiile molale aparente ale soluțiilor de metavanadat de amoniu sînt mult mai negative decît cele ale soluțiilor de metavanadat de sodiu.

VIRTANEN, P.O.I. și SAMMALKIVI, R., Finn. Chem. Lett., nr. 6, 1980, p. 164—165.

I. B.

Dinamica rețelei cristaline a amoniacului. Au fost măsurate frecvențele de vibrație intermoleculare într-un cristal de amoniac deuterat la două temperaturi, 20 și 95K, cu ajutorul difuziei coerente neelastice a neutronilor. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele ale calculelor efectuate pe baza a două modele diferite ale funcției potențialului intermolecular. De asemenea au fost calculate constantele elastice ale curbelor de dispersie ale diferitelor posibilități de propagare acustică a cristalului, în funcție de direcțiile principale de simetrie ale acestuia. Deși modelele actuale ale forțelor intermoleculare sînt în bună concordanță cu rezultatele experimentale, există încă probleme insuficient elucidate, care ar putea fi rezolvate printr-o abordare teoretică mai complexă.

POWELL, B. M., DOLLING, G., PAWLEY, G. S. și LEECH, J. W., Can. J. Phys., 58, nr. 12, dec. 1980, p. 1 703—1 711.

I. B.

Proprietățile termodinamice ale amestecurilor ternare. În literatură există puține studii în ceea ce privește calculul proprietăților termodinamice ale amestecurilor ternare. În general sînt prezentate relații care permit determinarea presiunii de vapori și a căldurii de amestecare a unui număr redus de amestecuri. De aceea s-a încercat să se coreleze datele sistemelor ternare cu cele ale amestecurilor binare. Astfel, au fost elaborate relații analitice de calcul a energiei libere, a căldurilor de amestecare, a volumelor de amestecare și a interacțiunilor moleculare pentru diferite amestecuri ternare: metanol-tetraclorură de carbon-benzen, tetraclorură de carbon-benzen-ciclohexan, chinolină-tetraclorură de carbon-ciclohexan, tetracloretilenă-*p*-xilen-ciclohexan și altele. Rezultatele obținute pe baza acestor relații au fost comparate cu diferite date experimentale din literatură, constatîndu-se o bună concordanță.

RASTOGI, R., P, J. Scient. Ind. Res., 39, sept. 1980, p. 480—484.

I. B.

Studiu termodinamic asupra unor monostraturi mixte formate din eicosandioat de butil și acid tetradecanoic. Pentru a studia comportarea unor monostraturi mixte formate de substanțe bipolare, autorii au ales sistemul alcătuit din acid tetradecanoic și eicosandioat de butil, care a fost studiat pe cale termodinamică. Eicosandioatul de butil este o substanță bipolară care conține o catenă lungă de atomi de carbon între două grupe relativ puternic polare. Pe baza măsurătorilor presiunii la suprafață, ca funcție de aria medie, la diferite compoziții și temperaturi, s-au observat patru tipuri de tranziții. Au fost evaluate modificarea entropiei molare aparente și modificarea energiei molare aparente asociate cu tranzițiile de faze. Din evaluările modificărilor entropiei molare aparente rezultă că eicosandioatul de butil și acidul tetradecanoic sînt nemiscibile în stare condensată.

HAYAMI, Y., YANG, T., MOTOMURA, K. și MATUURA, R., Bull. Chem. Soc., Jpn., 53, nr. 12, dec. 1980, p. 3 414—3 417.

E. B.

Unele proprietăți fizico-chimice ale soluțiilor alcoolice de iodură de sodiu. În ultimul timp au căpătat o importanță practică crescută soluțiile de electroliți organici ale compușilor anorganici. În vederea elucidării unor procese legate de utilizarea acestora, autorii au determinat valorile funcțiilor termodinamice ale electroliților pe bază de NaI în diferiți alcooli (metilic, etilic, *n*-propilic, izopropilic, *n*-butilic ș.a.). Pe baza datelor experimentale obținute, au fost deduse ecuațiile de regresie, care caracterizează electroliții cercetați.

KRUNCEAK, E. G. și KOMAROV, E. V., J. Pricl. Him., 54, nr. 3, mart. 1981, p. 551—556.

G. G.

Cu privire la adsorbția unui amestec de hidrocarburi C_4 pe zeoliți sintetici cu structura faujasitului. — 2. Influența ionilor de metale alcaline asupra comportării la adsorbție. În continuarea studiului cu privire la importanța crescîndă a adsorbției selective pe zeoliți în vederea separării unor amestecuri de hidrocarburi, autorii au studiat influența ionilor de metale alcaline asupra comportării la adsorbție a *n*-butenelor izomere și *n*-butanului pe un zeolit NaX(Si/Al = 1,82). Cercetările au fost efectuate cu o aparatură de cromatografie de gaze cu adsorbție frontală. Aparatura este cu flux dinamic. Pe baza rezultatelor obținute au fost stabilite curbe de străpungere, care au fost discutate. S-a constatat că *n*-butenele izomere sînt deplasate pe modificații de litiu, sodiu, rubidiu și cesiu în ordinea *trans*-2-butenă-1-butenă-*cis*-2-butenă. Pe modificația de potasiu, comportarea este diferită, adică deplasarea are loc în ordinea trans-2-butenă-*cis*-2-butenă-1-butenă. Succesiunea capacității de adsorbție *cis*-2-butenă > 1-butenă > *trans*-2-butenă se menține și în cazul amestecurilor binare, pentru toate combinațiile. Amestecurile butan-butenă pot fi separate complet, indiferent de natura ionului de metal. Se discută și se interpretează influența naturii ionilor de metale asupra adsorbției hidrocarburilor C_4 pe zeoliți. Lucrările au fost efectuate cu un zeolit sintetic cu structură de faujasit, de la VEB Chemisches Kombinat Bitterfeld.

HOPPACH, D., HARLFINGER, R., QUITZSCH, K. și SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 1, ian. 1981, p. 32—36.

E. B.

Absorbția în etilenă indusă prin ciocniri în domeniul de microunde și infraroșu îndepărtat. A fost măsurat spectrul de rotație—translație indus de ciocnirile etilenei gazoase la 295K în regiunile 40—360 cm^{-1} și 2,3—29,6 cm^{-1}, pentru valori diferite ale densității. Măsu-

rătorile au fost efectuate spectrofotometric, cu un laser cu HCN şi cu o tehnică cavitaţională cu microunde. Pe această bază au fost determinate valorile componenţilor tensorului cuadripolar de etilenă şi au fost comparate cu cele obţinute de alţi cercetători prin metode diferite. Direcţia z este cea a axului legăturii C—C, direcţia y este în planul moleculei, iar direcţia x este perpendiculară pe acesta.

DAGG, I. R., READ, L. A. A. şi ANDREWS, B., Can. J. Phys., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 57—65.

I. B.

Efectul solvenţilor asupra spectrului de adsorbţie în domeniul vizibil al cristal-violetului. Adăugarea de solvenţi polari la soluţiile nepolare de cristal-violet conduce la modificări importante ale spectrului de absorbţie în domeniul vizibil. Aceste modificări se datoresc faptului că în soluţiile nepolare cristal-violetul există sub forma unei perechi de ioni, în timp ce în soluţiile polare el există sub forma unui ion solvatat. În prezenţă de toluen şi de acetonă, spectrul rămîne neschimbat în limite largi de temperatură. Comportamentul spectral al soluţiilor alcoolice de cristal-violet sugerează o diminuare a interacţiunii solvent-solut în jurul cationului colorant, datorită creşterii asocierii moleculelor de solvent cu scăderea temperaturii.

KORPPI-TOMMOLA, J. şi YIP, R. W., Can. J. Chem., 59, nr. 2, ian. 1981, p. 191—194.

I. B.

Studiul adsorbţiei substanţelor tensioactive ionice şi neionice la materii vegetale carbonizate. În vederea valorificării deşeurilor de cărbune obţinute la epurarea diferiţilor efluenţi, a fost studiată adsorbţia unor substanţe tensioactive la suprafaţa materiilor vegetale carbonizate, determinîndu-se condiţiile optime de adsorbţie în funcţie de pH şi de temperatură. Studiul variaţiei acestor parametri a permis evidenţierea ponderii legăturilor ionice şi hidrofobe, precum şi identificarea grupelor care fixează ionii din soluţie. Din analiza curbelor de fixare a acestor ioni în funcţie de timp, în mediu de apă pură şi cu adaus de alcool, s-a dedus un model de adsorbţie. Prin compararea adsorbţiei unor alchilsulfaţi cu catene de lungime diferită a fost confirmată importanţa interacţiunilor hidrofobe şi s-a stabilit o corelaţie între ponderea acestor interacţiuni şi cantitatea de substanţă tensioactivă adăugată.

PERINEAU, F. şi GASET, A., Can. J. Chem., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 19—26

I. B.

Molecule izospectrale şi subspectrale. Moleculele izospectrale sînt structuri neidentice, care posedă acelaşi spectru de valori proprii. În articol se discută metodele de recunoaştere a izospectralităţii, procedeele lui Heilbronner, Herndon şi Živkovič pentru construirea de noi perechi izospectrale şi specificarea relaţiei dintre vectorii proprii ai matricei de adiacenţă a perechilor izospectrale. Exemple de curbe izospectrale sînt relativ rare. Totuşi, sînt multe cazuri, în care spectrul unei curbe moleculare conţine spectrul unei a doua curbe mai mici. În asemenea cazuri, curba mai mare, compusă, şi curba mai mică, componentă, sînt numite subspectrale. Metodele lui McClelland, Hall şi D'Amato pentru determinarea subspectralităţii curbelor sînt redate detaliat. Reiese că toate cazurile cunoscute de molecule subspectrale, cu excepţia unuia, pot fi explicate prin diferite scheme de descompunere sau de factorizare. Pînă în prezent nu s-a găsit nici o evidenţă chimică care să arate o relaţie între proprietăţile măsurate ale moleculelor izospectrale sau subspectrale. Totuşi, existenţa moleculelor izospectrale şi subspectrale a prevenit utilizarea polinoamelor caracteristice pentru caracterizarea unică a moleculelor în diverse scheme de clasificare şi în documentaţia chimică computerizată.

D'AMATO, S. S. GIMARC, B. M. şi TRINAJSTIĆ, N., Croat. Chem. Acta, 54, nr. 1, 15 mart. 1981, p. 52.

A. W.

Probleme de reproductibilitate a unor reacţii electrochimice pe electrod indiferent. 2. Determinarea purităţii şi suprafeţei electrodului de platină prin utilizarea integratorului de curent controlat de potenţial. Autorii au proiectat şi au construit un integrator de curent controlat de potenţial, care se pretează la evaluarea cantitativă atît a curbelor voltametrice curent-tensiune, cît şi a cronopotenţiogramelor. Aparatul poate fi înserat şi în circuitul de curent al unui amperostat sau potenţiostat, fără a deranja funcţionarea acestora. Integrarea poate fi efectuată între limite de potenţial alese arbitrar. Există de pildă, posibilitatea ca, în cazul unei polarizări ciclice, să se fixeze limite de integrare diferite la oxidare şi la reducere. În acest caz, aparatul selectează în conformitate cu direcţia de polarizare, limitele de integrare corespunzătoare caracterului reacţiei. După comutare, aparatul poate fi utilizat drept regulator de timp controlat de potenţial. Precizia de măsurare a aparatului este de 1 μC pentru sarcină şi de 1.10^{-3} s pentru timp. Utilizarea aparatului este prezentată de autori prin exemplul polarizării ciclice a unui electrod de platină. Reacţia aleasă ca model este purificarea electrodului de platină, care a adsorbit din soluţii apoase impurităţi organice, prin oxidare electrochimică, respectiv determinarea suprafeţei reale a electrodului.

SOÓS, J. şi FÜLÖP, M., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr. 1, ian. 1981, p. 33—39.

A. W.

Cinetica reacţiei de hidrogenare a nitrobenzenului la anilină în fază lichidă. În modelarea matematică a reacţiilor gaz-lichid se caută de regulă să se cerceteze separat diferitele procese parţiale (de exemplu, termodinamica, transportul de materiale, cinetica de reacţie) şi să se cuprindă în mod sintetic toate procesele parţiale semnificative în modelul matematic al reactorului. Cinetica chimică are de obicei un rol central la proiectarea reactoarelor industriale şi la aprecierea comportării lor la funcţionare. În articol se prezintă cercetările experimentale cu privire la hidrogenarea în fază lichidă a nitrobenzenului într-un reactor cu agitare, cu catalizator de nichel suspendat, în vederea stabilirii cineticii reacţiei. S-a constatat că reacţia este de ordinul zero faţă de nitrobenzen. Parametrii cinetici indicaţi nu sînt afectaţi de influenţele transportului de materie. Recalcularea datelor experimentale cu modelul cinetic determinat arată o bună concordanţă.

TUREK, F. şi GEIKE, R., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 1, ian. 1981, p. 24—28.

E. B.

Proprietăţile hidrodinamice şi catalitice ale catalizatorilor feromagnetici magnetizaţi. Catalizatorii feromagnetici utilizaţi pentru sinteza amoniacului, după tratarea lor într-un cîmp magnetic, se caracterizează printr-o mare forţă coercitivă, care atinge valori de 160—180 Oe. Existenţa forţei coercitive arătate le imprimă catalizatorilor proprietăţi care duc la apariţia în stratul de catalizator fluidizat a unor fenomene hidrodinamice, asemenea celor dintr-un cîmp magnetic şi care fac ca rezistenţa hidraulică a stratului să fie mai mică decît cea a unui strat fluidizat obişnuit. Cercetarea cineticii procesului de sinteză a amoniacului la o presiune de 30 MPa a confirmat activitatea crescută a catalizatorului magnetic.

ZRÎNCEV, I. şi POPOVA, T., Him. Ind. (Sofia) nr. 1, 1981, p. 8—10.

Regularităţile generale ale activităţii catalitice a oxizilor metalici în diferite reacţii de izomerizare a olefinelor. Pe baza rezultatelor experimentale proprii şi a prelucrării datelor din literatură, autorii au examinat activitatea catalitică a 15 oxizi metalici, în trei reacţii diferite de izomerizare a olefinelor. Dat fiind că activitatea oxizilor variază cu temperatura de calcinare, pentru fiecare catalizator s-a considerat caracteristică activitatea maximă. În funcţie de aciditate, în activitatea de izomerizare a oxizilor se observă trei variaţii caracteristice: 1) în izomerizarea de schelet a 3,3-dimetil-1-butenei, o creştere monotonă; 2) în izomerizarea legăturii duble din 1-butenă, o scădere mono-

tonă; 3) în izomerizarea de legătură dublă a 2-metil-1-butenei, o variaţie după o curbă cu minim. Pe baza tendinţelor variaţiilor, autorii au tras concluzia că, în mod surprinzător, olefinele normale reacţionează printr-un mecanism disociativ, cu excepţia MoO_3, care este cel mai puternic acid. După un mecanism asociativ izomerizează numai olefinele vinil-substituite, cu o afinitate accentuată pentru protoni, pe ZrO_2 şi pe oxizii mai acizi decît acesta. Aceiaşi oxizi acizi au prezentat activitate şi în izomerizarea de schelet.

HALÁSZ, I. şi GÁTI, Gy., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr. 1, ian. 1981, p. 15—19.

A. W.

Catalizatori latenţi pentru reticularea răşinilor epoxidice. Formulările de lacuri pe bază de răşini epoxidice bicomponente corespund, datorită formării peliculei la temperatură normală, tendinţelor de economisire de energie la lăcuire. Totuşi, datorită faptului că asemenea lăcuiri nu pot fi aplicate totdeauna cu ajutorul unor procedee uzuale, s-a căutat să se folosească la răşini epoxidice cu două componente, catalizatori latenţi, inactivi la temperatură normală. Aceşti catalizatori permit formarea peliculei la o temperatură puţin ridicată, deci necesită un consum relativ redus de energie. La baza acestor catalizatori latenţi stau diferite principii de funcţiuni. Prin combinarea lor cu un accelerator de întărire, ei pot fi aplicaţi în domenii foarte variate. În articol se arată diferite compoziţii de catalizatori cu funcţiuni latente.

BRUSHWELL, W., Farbe Lack, 87, nr. 3, mart. 1981, p. 201.

E. B.

Catalizatori pentru conversia cărbunelui în combustibili lichizi şi chimicale. În contextul actualei crize energetice, în multe ţări se depun eforturi importante pentru acoperirea necesităţilor de energie cu ajutorul cărbunilor. Din diferitele alternative tehnologice posibile, conversia cărbunilor în combustibili lichizi pare să fie cea mai convenabilă. Recent au fost efectuate studii atît pentru obţinerea unor catalizatori adecvaţi pentru lichefierea cărbunilor, cît şi pentru elaborarea de tehnologii noi de valorificare superioară a combustibililor lichizi derivaţi din cărbune. Căile principale de conversie a cărbunilor în combustibili lichizi şi chimicale sînt: piroliza, hidrogenarea directă, extracţia cu solvenţi urmată de hidrotratarea extractului şi producerea de gaz de sinteză prin gazificarea cărbunilor urmată de obţinerea unei game largi de produse prin sinteză Fischer-Tropsch. Fiecare din aceste procese necesită catalizatori diferiţi. în cel puţin una dintre etapele intermediare. Pentru aceste procese de conversie a cărbunilor sînt prezentate variante şi catalizatori diferiţi.

JANARDANARAO, M., J. Scient. Ind. Res., 39, nr. 8, aug. 1980, p. 429—433.

I. B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cuprului în apele naturale prin extracţie şi fotometrare. Determinarea cuprului în apele naturale prezintă o deosebită importanţă, cuprul fiind un microelement cu proprietăţi biogene, care participă la fotosinteză şi influenţează asimilarea azotului în plante. A fost pusă la punct o nouă metodă de analiză a cuprului din ape, bazată pe formarea unui complex colorat al cuprului cu acidul pelargonic, în prezenţa 1-(2-piridilazo)-2-naftolului. Constanta de extracţie a complexului are valoarea de 0,25, iar coeficientul de absorbţie molară este de $2{,}3 \cdot 10^4$. A fost pusă la punct metoda de lucru, care se caracterizează prin rapiditate şi precizie.

OSIPOV, N. N. şi CEARÎKOV, A. K., J. Analit. Him. 34, nr. 2, febr. 1981, p. 255—260.

Metode pentru determinarea seleniului în aer şi în produse biologice. Se prezintă metodele cele mai utilizate pentru determinarea seleniului în practica analitică (polarografice, de absorbţie atomică, fotometrice, de extracţie urmată de fotometrare). Cea mai largă aplicare o au în prezent metodele fotometrice, care folosesc ca reactivi specifici 3,3-diaminobenzidina şi 2,3-diaminonaftalina. Metodele arătate se pot utiliza pentru determinarea seleniului în aer şi în materiale biologice, în vederea asigurării controlului condiţiilor de muncă şi a reducerii toxicităţii în întreprinderile în care se lucrează cu seleniu.

IVANOV, G. şi KOEN, E., Him. Ind. (Sofia), nr. 1, ian. 1981, p. 21—22.

Probleme de pulverizare la analiza prin spectrometrie de flacără a soluţiilor de sare neutre. Autorii presupun că pe suprafaţa pulverizatoarelor pneumatice are loc o adsorbţie cu hidroliză din soluţia neacidulată a numeroase săruri metalice. Fenomenul a fost urmărit amănunţit de autori, folosind soluţii de sulfaţi de magneziu, zinc şi cadmiu. Adsorbţia diminuează semnalul cvasistaţionar măsurat în cursul pulverizării şi duce la apariţia unui semnal de memorie, cînd concentraţia acidului variază. Mărimile acestor două semnale au fost comparate la diferite timpuri de pulverizare, de concentraţii ale acidului şi de compoziţii ale matricei. Autorii au studiat, de asemenea, rolul bilei de impact, al tipului de flacără şi al timpului de integrare, în această privinţă. Pierderea la pulverizare devine semnificativă, ca sursă de eroare analitică, în general, la determinarea unor concentraţii de metal de sub 1 μg/ml; ea poate fi înlăturată complet, asigurînd în soluţii o concentraţie de acid 0,05—0,2 (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Dacă soluţiile nu pot fi acidulate fără pericolul de descompunere, este recomandabilă integrarea cumulativă a semnalelor cvasistaţionar şi de memorie. S-a determinat relaţia dintre masa substanţei adsorbite pe suprafaţa activă (circa 1 cm^2) a pulverizatorului confecţionat din oţel antiacid şi concentraţia soluţiei pulverizate. Aceasta corespunde formal ecuaţiei Freundlich găsită valabilă pentru adsorbţie din soluţii diluate.

KÁNTOR, T., HARSÁNYI, E., HARGITAI, B. şi PUNGOR E., Magy. Kem. Folyoirat, 87, nr. 1, ian. 1981, p. 39—46.

A. W.

Metode de măsurare a conţinutului de hidrogen din aluminiu şi din aliajele acestuia. Deşi hidrogenul are o solubilitate mai scăzută în aluminiu decît în multe alte metale, aceasta trebuie luată în consideraţie datorită porilor care se formează în timpul solidificării aluminiului. Aceşti pori se datorează degajării hidrogenului din aluminiu în timpul procesului de solidificare, întrucît solubilitatea sa în aluminiul solid este de circa 20 de ori mai mică decît în aluminiul lichid. Pentru determinarea conţinutului de hidrogen din aluminiu şi din aliaje pe bază de aluminiu, în stare solidă sau topită, au fost elaborate o serie de metode dintre care cele mai frecvente sînt analizate în cadrul acestei lucrări: teste de solidificare sub vid, măsurători de porozitate, metode bazate pe apariţia primei bule de gaz separate din proba topită, extracţia la cald sau vid şi altele. Diferitele metode de dozare a hidrogenului au fost comparate atît din punctul de vedere al condiţiilor de lucru, cît şi din punctul de vedere al sensibilităţii lor şi al disponibilităţii aparaturii necesare.

GUPTA, A. K., TIWARI, S. N. şi MALHOTRA, S. L., J. Scient. Ind. Res., 39, nr. 8, aug. 1980, p. 421—428.

I. B.

Determinarea compuşilor farmaceutici conţinînd halogeni legaţi covalent, cu ajutorul electrozilor ion-selectivi. Autorii au stabilit că pentru determinarea potenţiometrică cu electrozi ion-selectivi a compuşilor conţinînd halogeni legaţi covalent, se oferă mai multe posibilităţi. Ei au demonstrat experimental că determinarea poate fi efectuată prin măsurare potenţiometrică directă sau prin titrarea potenţiometrică a halogenurii, după combustie, pe de o parte, sau prin determinarea potenţiometrică directă a halogenurii formate la un *p*H corespunzător în soluţia compusului în prezenţa argintului (I) dizolvat din electrodul ion-selectiv pe de altă parte. În acest din urmă caz, lungimea catenei este critică; catena trebuie să fie compusă din cel puţin doi

atomi de carbon, pentru ca hidroliza să aibă lor. O altă alternativă o constituie şi titrarea soluţiei compuşilor. Ajustarea prealabilă a *p*H-ului este necesară numai în cazul myclobromolului.

RAKIÁS, F., TÓTH, K. şi PUNGOR, E., Magy. Kém. Folyóirat, 87, nr. 2, febr. 1981, p. 88—92.

A. W.

Sistem analitic computerizat (ASSIGNER) pentru determinarea structurii combinaţiilor organice. La Institutul de cercetări pentru industria chimică grea (NEVIKI) din Ungaria a fost elaborat un sistem analitic computerizat, avînd ca scop ajutarea analiştilor în munca lor pentru determinarea structurii chimice a combinaţiilor organice. Sistemul funcţionează în principiu „on-line" (direct), dar poate fi folosit şi în mod „off-line" (indirect). În actualul lui stadiu de dezvoltare, sistemul se pretează la determinarea, pe baza datelor de măsurători, a grupelor funcţionale, a căror prezenţă nu contrazice valorile stabilite experimental. Pentru determinarea grupelor funcţionale se utilizează informaţii privind caracteristici spectroscopice şi chimice.

FARKAS, M., MARKOS, J., SZEPESVÁRY, P., BARTHA, I., SZALONTAI, G. şi SIMON, Z., Magy. Kém. Lapja, 35, nr. 12, dec. 1980, p.605—612.

A. W.

Utilizarea calculatorului programabil de tip EMG 666 în spectrografia optică de emisie. Autorii prezintă programele de evaluare spectrografică stabilite pentru calculatorul programabil de tip EMG 666. Programul I determină valorile γ şi k necesare efectuării transformării 1, programul II determină perechile de linii analitice optime, programul III curbele analitice lineare, iar programul IV, concentraţia. Programele se utilizează la selecţia perechii de linii analitice optime, necesară pentru analiza fontei aliate cu itriu, la trasarea curbelor analitice generale necesare pentru determinarea impurităţilor şi elementelor de aliere din oţelurile slab aliate, precum şi a urmelor de impurităţi din cuprul de înaltă puritate.

GYÖRFINÉ-BUZÁSI, A. şi VASS, L., Magy. Kém., Lapja, 35, nr. 11, noiem. 1980, p. 587—592.

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reducerea ionilor de hexakis (uree) crom (III) la electrodul picător de mercur. Ionii complecşi de hexakis(uree)crom(III), notaţi $[Cr(uree)_6]^{3+}$, manifestă două unde de reducere ireversibilă. Prima corespunde la Cr(III) → → Cr(II), iar a doua la Cr(II) → Cr(0). Au fost determinaţi parametrii cinetici ai reacţiilor care au loc la electrodul picător de mercur, în diferite soluţii apoase de electrolit şi la diferite tării ionice, în acest scop folosindu-se polarografia Tast. De asemenea au fost stabilite caracteristicile polarografice diferenţial-pulsatorii ale complexului.

YAMADA A., NAKABAYASHI, Y., YOSHIKUNI, T. şi TANAKA, N., Bull. Chem. Soc. Jpan., 53, nr. 12, dec. 1980, p. 3 596—3 600.

E. B.

Cercetarea sistemelor $NaBO_2-CdO$ şi $NaBO_2-CdB_4O_7$. Obţinerea boraţilor sintetici prezintă un deosebit interes practic, boraţii prezentînd valoroase proprietăţi optice, de luminiscenţă, termoelectrice, magnetice ş.a. În vederea producerii unor noi tipuri de boraţi sintetici, autorii au studiat sistemele $NaBO_2-CdO$ şi $NaBO_2-CdB_4O_7$. Pe baza analizelor termodiferenţiale, roentgenografice şi spectrale, au fost trasate diagramele de echilibru ale sistemelor cercetate, în care au fost identificaţi trei noi compuşi: $2Na_2O_3CdO \cdot 2B_2O_3$; $Na_2O.\ CdO.\ B_2O_3$ şi $Na_2O.\ CdO.\ 2B_2O_4$. S-au determinat parametrii de reţea a monocristalelor compusului $2Na_2O.\ CdO.\ 2B_2O_3$.

ABDULLAEV, G. K. RZA-ZADE, P.F. şi MAMEDOV, H-S., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, 17, nr. 3, mart. 1981, p. 456—458.

SUBSTANŢE PURE

Influenţa plumbului asupra soluţiei solide $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$. Una dintre cele mai importante probleme în tehnica producerii materialelor semiconductoare dotate cu anumite proprietăţi o constituie procesul de aliere a acestora. Pe această linie s-a cercetat alierea cu plumb a aliajului $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$. Plumbul fiind un acceptor, prezenţa lui în aliajul arătat duce la creşterea concentraţiei purtătorilor de curent cu sarcini pozitive. Prin introducerea în aliaj a plumbului elementar, în cantităţi pînă la 0,1% atomice, fiecare atom de plumb măreşte concentraţia golurilor cu două. În cazul măririi în continuare a conţinutului de plumb, activitatea lui electrică devine egală cu unitatea. În cazul introducerii plumbului sub formă de compuşi cu telurul, fiecare atom de plumb cedează un purtător de curent sau mai puţin.

ABRICOSOV, N. H., BANKINA, V. F. şi KOLOMOET, L. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 3, mart. 1981, p. 428—430.

CHIMIE ORGANICĂ

Molecule hiperenergetice: dioxetani şi dioxirani. Pentru ca la o reacţie chimică să aibă loc emisie de lumină, un proces cunoscut ca chemiluminescenţă, trebuie să se genereze un intermediar excitat electronic, a cărui prezenţă se manifestă de la sine prin emisia de lumină. În cazul reacţiilor biologice, procesul se numeşte bioluminiscenţă. Ambele fenomene sînt cunoscute de multă vreme. Nou este însă faptul că s-a reuşit prepararea unor molecule organice care emit lumina în timpul descompunerii lor termice, proces denumit chimi-energizare. Moleculele respective sînt considerate de autori a fi „de înaltă energie" sau hiperenergetice. Primii din aceşti compuşi au fost 1,2-dioxetanii, izolaţi şi caracterizaţi de W. Adam de acum circa zece ani. Autorii au considerat că dioxiranii trebuie să manifeste de asemenea fenomenul şi ca atare le consideră a fi hiperenergetice. În articol sînt tratate unele aspecte legate de moleculele hiperenergetice.: modurile de energizare, criterii de chimi-energizare, 1,2-dioxetanii ca chimi-energizori şi 1,2-dioxiranii ca chimi-energizori.

ADAM, W. şi CURCI, R., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 1, ian. 1981, p. 20—28.

E. B,

Substituţia nucleofilă a dialcoxidisulfurilor. 3. Reacţia cu tioree. Grupa alcoxi din alcoxidisulfuri poate fi înlocuită cu uşurinţă cu diferite grupe nucleofile. Astfel, reacţiile cu amine, tioli, acizi tiocarboxilici sau N-arilhidrazine conduc la o varietate de produse. Autorii au studiat reacţiile dintre dietoxidisulfură cu tiouree substituite. Astfel, cu tiouree 1,3-disubstituite rezultă carbodiimide, cu tiouree 1,1,3-trisubstituite rezultă trialchil(trialchilamidino) tiouree, iar cu tiouree 1,3-disubstituite rezultă 1,2,4-tiadiazoli.

KAGAMI, H., HANZAWA, T., SUZUKI, N., YAMAGUCHI, S., SAITO M. şi MOTOKI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 12, dec. 1980, p. 3 658—3 660.

E. B.

Studiul cu spectrometrul de masă a disulfurilor dialchilice simetrice şi asimetrice. Au fost determinate la 70 eV spectrele de masă ale unei serii de 13 disulfuri dialchilice simetrice şi de 37 disulfuri asimetrice. S-a constatat atît ruperea legăturii C—S, care conduce la ioni hidrocarbonaţi, cît şi formarea de ioni RS^+. Sînt discutaţi factorii care influenţează aceste două procese. Modul de descompunere cel mai favorizat al ionilor moleculari ai sulfurilor de alchil studiate (R—S—R') este transferul de hidrogen intramolecular cu formare de R—S—S—H şi de R'—S—S—H. A fost studiat efectul structurii grupelor alchilice asupra acestui mod de fragmentare.

GUPTA, D., KNIGHT, A. R. şi SMITH, P. J., Can. J. Chem., 59, nr. 3, febr. 1981, p. 543—548.

I. B.

Adiția hidrocarburilor aromatice simple la tiofeni aromatici condensați în prezență de clorură de aluminiu. 1. Naftotiofenul. În prezență de $AlCl_3$, hidrocarburile aromatice se adiționează la dubla legătură a nafto-2,1-tiofenului în pozițiile 1,2. La 20°C produsele principale de adiție sînt 1-aril-1,2-dihidro-naftotiofenii. La temperaturi mai ridicate se formează de asemenea și 2-aril-naftotiofeni. Produsele 1-aril-naftotiofenice pot fi preparate prin reacția dintre produsele de adiție dihidro- și 2,3-diclor-5,6-diciano-1,4-benzochinonă. În acest fel a fost elaborată o nouă metodă de sinteză a 1-aril- și 2-aril-naftotiofenilor pornind de la un heterociclu aparent.

CLARK, P. D. și McKINNON, D. M., Can. J. Chem., 59, nr. 2, ian. 1981, p. 227—231.

I. B.

Merostabilizarea ion-radicalilor, tripleților și biradicalilor. Izomerizarea *cis-trans* a tetrafeniletilenelor substituite în poziția para. Au fost sintetizați izomerii *cis* și *trans* a patru tetrafeniletilene substituite în poziția *para*. Caracterizarea lor a fost efectuată prin momentul de dipol și prin difracție de raze X. S-a constatat că vitezele de izomerizare termică a derivaților disubstituiți pot fi corelate cu un parametru de substituient, ce reflectă stabilitatea radicalului benzil, care reprezintă starea de tranziție de natură biradicalică a izomerizării termice a sistemului. S-a observat o creștere considerabilă a vitezei de izomerizare a derivatului tetrasubstituit, care se explică prin posibilitatea de merostabilizare a stării de tranziție. Au fost determinați parametrii Arrhenius ai izomerizării termice în prezență de benzen și s-a constatat că energia de activare a izomerizării derivaților tetrasubstituiți este cu circa 2 kcal/mol mai mică decît cea a derivaților disubstituiți.

LEIGH, W. J. și ARNOLD, D. R., Can. J. Chem., 59, nr. 3, feb. 1981, p. 609—620.

I. B.

Sinteza și proprietățile unor polimeri-bloc DMS-I-DMS. În ultimii ani au apărut în literatura de specialitate numeroase lucrări privind sinteza și proprietățile unor polimeri-bloc ABA, în care blocul A este polistiren, iar blocul B, polibutadienă sau poliizopren. Aceste materiale au fost denumite elastomeri termoplastici. Ele au caracteristici mecanice optime, comparabile cu cele ale cauciucului vulcanizat, pînă la circa 60°C, după care rezistența mecanică se diminuează brusc, comportare care limitează mult aplicația industrială a elastomerilor. Autorii au studiat sinteza, pe cale anodică, și unele proprietăți ale polimerilor-bloc poli(α,*p*-dimetilstiren)-poliizopren- poli(α,*p*-dimetilstiren) (DMS-I-DMS). Drept inițiator, au folosit un compus organic, bifuncțional, al litiului. Sinteza copolimerului se efectuează în două etape: prima etapă are loc la 30°C, în toluen, cînd polimerizează izoprenul, iar a doua etapă are loc la −40°C, în tetrahidropiran, cînd polimerizează α,*p*-dimetilstirenul. Asupra copolimerilor au fost efectuate determinări de masă moleculară, analize calorimetrice și examinări de comportament mecanico-dinamic, din care s-a confirmat că copolimerul este format din trei blocuri. Important este faptul că copolimerul își menține rezistența pînă la 160°C, spre deosebire de copolimerul stiren-izopren, care, la aceeași compoziție și aceeași masă moleculară este rezistent din punct de vedere mecanic numai pînă la 100°C. La parietate de caracteristici, copolimerul DMS-I-DMS poate conține procente de plastomeri inferioare decît cele din copolimerii SIS sau SBS.

PIZZIRANI, G., PALLA, M., GIUSTI, M. și Di MAINA, M., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 1, ian. 1981, p. 3—9.

E. B.

Rezolvarea ecuațiilor de transport ale termodinamicii unor procese ireversibile — reprezentată pe exemplul conductibilității termice. La cercetarea problemei conductibilității termice în corpuri solide care se găsesc ca elemente de construcție, cum sînt cele ale construcțiilor aparatelor chimice, se folosește în măsură crescîndă procedee numerice, întrucît viteza de calculare, necesarul de înmagazinare a informațiilor etc. ale calculatoarelor sînt substanțial îmbunătățite. Cele mai adecvate procedee sînt procedeele diferențelor și metoda elementelor finite. Fără mijloace auxiliare tehnice este însă foarte greu să se calculeze cîmpul de temperatură în diferite părți de construcție numai prin procedeul elementelor finite. De abia prin introducerea computerilor s-a reușit introducerea rațională a acestei metode. În modul acesta s-a născut la WB Thermodynamik sistemul de program „HECO" pentru rezolvarea problemei transferului staționar și nestaționar de căldură în diferite părți de construcție, care a fost scris în limbajul de programare FORTRAN IV pentru calculatorul electronic EC 1040. După o scurtă prezentare a principiilor de bază teoretice este descris acest sistem de program pentru rezolvarea problemei conductibilității termice cu metoda elementelor finite. Aplicabilitatea în practică a programului „HECO" este demonstrată prin exemple.

SCHELLENBERGER, C. și STRÜMKE, M., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 1, ian. 1981, p. 13—14.

E. B.

Cercetarea comportării dinamice a unui reactor chimic tubular. La tendința de îmbunătățire a funcționării reactoarelor tubulare se poate constata că modul pur statistic de considerare nu este totdeauna suficient. Fenomene ca multiplicitatea stărilor staționare și domeniile lor de manifestare, zonele migratoare de ardere sau comportarea aprindere/stingere ale reactoarelor pot fi stabilite numai pe baza unui mod dinamic de considerații. În timp ce comportarea dinamică a reactorului cu agitare ideal este cunoscută de acum în amănunt, la modelarea și simularea comportării dinamice a reactoarelor tubulare apar probleme vaste. În articol a fost cercetată comportarea dinamică a unui reactor tubular în dependență de modificarea parametrilor cineticii, a transferului de căldură și a răcirii, cît și a condițiilor inițiale pentru variabilele de proces. Se dau indicații cu privire la comportarea aprindere/stingere și asupra evaluării comportării la sensibilitate a reactorului. Rezultatele, obținute cu ajutorul unui program de calcul electronic, sînt relevante pentru analiza comportării la funcționare, precum și pentru stabilirea regimului de funcționare și a automatizării necesare.

WEISS, W. și BÖHME, P., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 1, ian. 1981, p. 10—12.

E. B.

Problema valorificării deșeurilor în industria chimică. Pe linia valorificării deșeurilor din industria chimică, se analizează problema arderii acestora, insistîndu-se asupra celor mai noi tipuri de utilaje industriale, utilizate în acest scop pe plan mondial. Se dau schemele cuptoarelor utilizate pentru piroliza deșeurilor solide, elaborate de firmele ANDCO-TORRAX, ZUCHPIRO ș.a.; ale unor cuptoare de fluidizare pentru arderea deșeurilor, precum și ale unor instalații de descompunere termică în strat fluidizat a deșeurilor lichide. Se analizează comparativ avantajele economice obținute prin procedeele descrise.

WANDRASZ, W., Chemik (R.P.P.), 34, nr. 1, ian. 1981, p. 8—14.

G. G.

Procedee cromatografice în spațiu limitat. În lucrarea lor, autorii compară pe scurt procedeele de separare a gazelor. Ei arată că așa-numita adsorbție cu oscilații de presiune, care se bazează pe principiul cromatografiei în spațiu limitat, permite o separare cu randamente bune a gazelor. Ca procedeu cu schimbări de parametri, mai poate veni în considerație și cel cu oscilații de temperatură. Însă, la separarea gazelor prin adsorbție, variația ciclică a temperaturii este mult mai puțin avantajoasă, datorită duratei mari. Se prezintă cîteva procedee puse în practică și protejate prin brevete, pentru obținerea O_2 și N_2 din aer.

ARGYELÁN, I., HORVÁTH, G., KOTSIS, L., SZÁNYA, T. și SZDCSÁNY, P., Magy Kém. Lapja, 35, nr. 11, noiem. 1980, p. 580—586.

A. W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procese de purificarea gazelor pentru cantităţi mari de hidrogen. Pînă în prezent, chimia şi petrochimia sînt cei mai mari consumatori de hidrogen. Procesele chimice sînt aproape totdeauna catalitice şi necesită hidrogen foarte pur. Impurităţi ca combinaţii de oxigen şi de sulf acţionează ca otrăvuri de catalizatori şi ca atare trebuie să fie îndepărtaţi pînă la cîteva p.p.m. sau p.p.b. În articol se discută criteriile pentru alegerea procedeului de purificare adecvat şi cele mai uzuale procedee introduse şi verificate în practica industrială, anume procedee de absorbţie (spălarea pe cale chimică, spălarea pe cale fizică), procedee de adsorbţie şi, ca alte tipuri de procedee, procedelee la temperatură scăzută şi procedeele de difuziune. Importanţă este acordată procedeului de adsorbţie cu schimbare de presiune, care se bazează pe diferenţa de încărcare a agentului de adsorbţie între presiunea ridicată la adsorbţie şi presiunea scăzută la desorbţie. Pentru exemplificare a procedeului de adsorbţie cu schimbare de presiune sînt descrise instalaţiile de la BASF AG şi de la Winterhall AG.

DIETMAR, W., Chem-Ing.-Tech., 53, nr. 2, febr. 1981, p. 73—81.

E. B.

Cu privire la solubilitatea elementelor metalice în soluţii sulfurice. O mare cantitate de soluţii sulfurice epuizate, conţinînd elemente metalice, sînt produse în diverse procese de atac al mineralelor şi în practica decapajului. Recuperarea acidului sulfuric şi reutilizarea lui pot constitui, deci, o soluţie eficace pentru rezolvarea unor probleme tehnologice şi economice privind construcţia şi funcţionarea unor instalaţii de concentrare şi control al impurităţilor conţinute în soluţii epuizate. Autorii au studiat procesul de reconcentrare a soluţiilor sulfurice provenite de la operaţia de hidroliză a sulfatului de titanil pentru obţinerea bioxidului de titan. În acest scop a fost variată concentraţia ionilor metalici Fe, Ca, Al, Mn, Mg şi Cr la variaţia concentraţiei de acid sulfuric într-un sistem complex. A fost analizată repartiţia acestor elemente în soluţie şi în faza solidă care s-a separat în timpul evaporării. Rezultatele experimentale au fost apoi comparate cu solubilitatea componentelor în soluţii de acid sulfuric, respectiv cu sistemele

$FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$, $Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$, $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O$, $CaSO_4-H_2SO_4-H_2O$, $MnSO_4-H_2SO_4-H_2O$ şi $Cr_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$.

PETARCA, L. şi ZANELLI, S., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 1, ian. 1981 p. 10—12.

E. B.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Procedeele de obţinere a sulfatului de potasiu îngrăşămînt. Se descriu principalele procedee de obţinere industrială a sulfatului de potasiu, utilizat ca îngrăşămînt, avînd un conţinut de 48—52% K_2O. S-au luat în consideraţie toate procedeele bazate pe prelucrarea unor materii prime accesibile, precum şi a deşeurilor rezultate din diferite tehnologii. Se dau schemele de principiu pentru procedeul de obţinere a K_2SO_4 prin reacţia de dublu schimb între KCl şi $MgSO_4$ şi pentru procedeul firmei Cannon, bazat pe reacţia dintre KCl şi H_2SO_4, într-un rector de fluidizare.

KRZYSZTAFKIEWICZ, A. şi MAIK, M., Chemik (R.P.P.), nr. 2, febr. 1981 p. 34—37.

G. G.

Cercetarea cristalizării sulfatului de calciu în procesul de evaporare a soluţiilor de săruri. Suprasaturarea soluţiilor cu sulfat de calciu, fenomen frecvent în diferite procese tehnlogice legate de evaporarea termică a soluţiilor de săruri (de exemplu în desalifierea apei de mare, în neutralizarea soluţiilor reziduale industriale ş.a.), poate duce la formarea unor cruste de $CaSO_4$, care se depun într-o formă aderentă pe pereţii vaselor. În vederea prevenirii acestui fenomen, autorii au studiat procesul de cristalizare în sistemele $CaCl_2-NaCl-CaSO_4-H_2O$ şi $NaCl-CaSO_4-H_2O$ şi au determinat condiţiile de evaporare în care se uşurează cristalizarea $CaSO_4$ în masa soluţiei, prin introducerea în soluţie a unor cristale de amorsare a cristalizării $CaSO_4$.

KOROBANOV, V. N. şi MITKEVICI, E M., J. Pricl. Him., 54, nr. 3 mart. 1981, p. 493—501.

G. C.

Solubilitatea fosfatului dicalcic dihidrat şi anhidru în soluţii de azotat de amoniu, fosfat monoamoniacal şi în amestecurile acestora. În vederea determinării condiţiilor tehnologice optime pentru producerea fosfatului dicalcic furajer, s-a cercetat solubilitatea acestuia în soluţii de azotat de amoniu, fosfat de amoniu şi în amestecurile lor, în funcţie de temperatura, concentraţia şi *p*H-ul soluţiilor. S-a stabilit că o creştere a temperaturii de la 70 la 100°C duce la scăderea solubilităţii ambelor forme de fosfat dicalcic, în toate tipurile de soluţii arătate. În acelaşi timp, solubilitatea fosfatului dicalcic creşte proporţional cu creşterea conţinutului de azotat de amoniu în amestec, de la 20 la 80%. Solubilitatea ambelor forme de fosfat dicalcic în soluţii amestec de fosfat şi azotat de amoniu depinde în primul rînd de *p*H-ul soluţiilor iniţiale.

SUCMANOV, V. E., DMITRIEVSKI, B. A. şi KOPÎLEV, B. A., J. Pricl. Him., 54, nr. 3, mart. 1981, p. 489—492.

G. G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Înglobări de medicamente în policondensate de polietoxisiloxan în vederea diriiării eliberării substanţei active. 3. Forme de medicamente cu suporturi de SiO_2. Substanţele active înglobate în materiale pe bază de SiO_2 sînt puse cu greu în libertate în condiţii in vitro. Viteza de eliberare a substanţei active poate fi însă, mărită, prin încorporarea în sistemul de matrice, a unei substanţe auxiliare, indiferente din punct de vedere farmacologic. Astfel, eliberarea codeinei din matrice de SiO_2 poate fi mărită prin încorporare de polietilenglicol 1500 în policondensat, şi anume, la o granulaţie a polietilenglicolului de 60—100 μm, semidurata de eliberare se micşorează de la 33 la 19 min, în comparaţie cu preparatul obţinut în condiţii standard, iar la o granulaţie de 200—240 μm, semidurata de eliberare se micşorează la 12, respectiv 8 min. Ca urmare, cantitatea totală de substanţă activă stă la dispoziţie într-un timp mai mult scurt. Policondensatele care conţin substanţa activă, manifestînd bună comportare la curgere, pot fi introduse direct în capsule de gelatină. La tabletarea unor preparate-depou se întîmpină greutatea legată de faptul că suportul de medicament poate fi dăunat mecanic la comprimare. Deformările şi fisurile rezultate pot modifica profilul de punerea în libertate a substanţei active. Pentru a se micşora, respectiv, înlătura deformarea suporturilor de SiO_2 prin presare, se caută să se umple spaţiile goale existente cu substanţe auxiliare plastice, în formă de pulbere. Un asemenea amestec suport de substanţă activă/substanţă auxiliară poate fi tabletat direct. Bune rezultate la tabletare a dat celuloza microcristalină Avicel PH 101.

KIRCHER, W., RUPPRECHT, H. şi UNGER, K., Pharm. Ind., 43, nr. 1, ian. 1981, p. 73—76.

E. B.

Cercetarea bazelor alifiilor emulsionate cu conţinut de softisan. 3. Cercetarea stabilităţii. În cercetările lor asupra bazelor alifiilor emulsionate cu conţinut de softisan, autorii au urmărit în prezenta lucrare stabilitatea unor asemenea alifii. Cercetările lor se referă la: urmărirea modificărilor macroscopice în timpul depozitării; modificarea conţinutului de apă a alifiilor emulsionate, în timpul depozitării; determinarea dependenţei proprietăţilor reologice de timp. Ele au fost efectuate cu gelul de Softisan 601 care conţine 30% Softisan 601 şi 70% apă, păstrat în borcane şi tuburi. S-a constatat că pierderea de apă depinde de condiţiile de depozitare. De asemenea există o corelaţie între micşorarea conţinutului de apă şi creşterea valorilor parametrilor reologici.

ERÖS, I., SZIROVICZA-FERENCZI, I. şi UGRI-HUNYADVÁRI, E, Pharm. and. 43, nr. 1, ian. 1981, p. 90—93.

E. B.

Descompunerea Nitrazepamului în tablete în prezență de acid silicic și $CaHPO_4$. A fost cercetată influența exercitată de $CaHPO_4 . H_2O$ și suprafeței SiO_2-ului asupra degradării Nitrazepamului (1,3-dihidro-7-nitro-5-fenil-2H-1,4-1,4-benzodiazepin-2-onă), în sistem heterogen-uscat. Cercetările au fost efectuate asupra a patru amestecuri, tabletate, și asupra substanței active ca atare, la două temperaturi (45 și 60°C) și la cîte două grade de umiditate (47 și 87% rF). Nitrazepamul și cele două produse principale de degradare, anume 2-amino-5-nitrobenzofenona și 3-amino-5-nitrocarbostiril, primul fiind un produs de hidroliză, iar al doilea fiind un produs de izomerizare, separate prin cromatografie în strat subțire, au fost determinate cantitativ prin polarografie în echicurent în eluant. Cercetîndu-se dacă reacțiile de degradare pot fi definite cu ajutorul unor modele de cinetică de reacție, pe baza cărora se poate stabili o prognoză de stabilitate, s-a dedus că pentru sistemul cu $CaHPO_4$, fără procese de adsorbție, se poate considera un ordin de reacție pseudozero. Pentru sistemul cu SiO_2 trebuie să se țină seamă de etapele de degradare, astfel încît prognoza nu poate fi dată cu suficientă exactitate.

LOEWE, W. SOLIWA, M. și SPEISER, P. P., Pharm. Ind, 43, nr. 2, febr. 1981, p. 178—183.

E. B.

Influența sărurilor de sodiu ale acizilor toluici asupra solubilității în apă a riboflavinei. Tendința de a intensifica solubilitatea în apă a riboflavinei cu ajutorul unor săruri ale acidului benzoic, solubile în apă, și a derivaților lui prin substituție este bine cunoscută. Autorii au studiat influența sărurilor de sodiu ale acizilor *o*- și *p*-toluic asupra solubilității în apă a riboflavinei și mecanismul care conduce acest efect hidrotropic. S-a constatat că aceste săruri influențează pozitiv solubilitatea în apă a riboflavinei, influență care crește cu concentrația. Influența de potențare a solubilității este mai mare la *p*-toluatul de sodiu decît la *o*-toluat. Pe cale spectrofotometrică a fost studiată posibilitatea unei interacțiuni între riboflavină și hidrotropi. Rezultatele spectrale indică formarea unor complecși 1 : 1 în sistemele respective. Sînt indicate cantitățile formelor complexate și libere ale riboflavinei în sistemele solubilizate. Rezultă că solubilitatea riboflavinei crește în prezență de *o*-toluat de sodiu, deoarece raportul $(A)/S_0$ este circa egal cu unitatea. (A reprezintă concentrația riboflavinei solubilizate în formă liberă, iar S — solubilitatea totală a riboflavinei). Creșterea solubilității riboflavinei prin *p*-toluat de sodiu nu este datorită numai formării complexului dintre riboflavină și agentul hidrotrop, deoarece raportul $(A)/S_0$ este mai mare decît unitatea. Factorul care intervine în acest caz este descreșterea coeficientului de activitate a riboflavinei în prezență de *p*-toluat de sodiu. Coexistența celor doi factori — descreșterea coeficientului de activitate a riboflaminei și formarea complexului dintre riboflavină și *p*-toluat de sodiu — explică capacitatea de solubilizare mai mare a *p*-toluatului de sodiu, în comparație cu *o*-toluat de sodiu.

AMMAR, H. O. și SALAMA, H. A., Pharm. Ind., 43, nr. 2, febr. 1981, p. 194—197.

E. B.

LACURI ȘI VOPSELE

Cromații de plumb ca pigmenți în industria lacurilor. Aspecte tehnice, de igiena muncii și ecologice. Pigmenții galben de plumb sînt cristale mixte de cromat de plumb și sulfat de plumb, de compoziție variabilă, $Pb(Cr,S)O_4$, iar pigmenții roșul de molibden conțin și molibdat de plumb drept componentă a cristalelor mixte $Pb(Cr,S,Mo)O_4$. Ei reprezintă cei mai importanți pigmenți coloranți în domeniile galben și roșu, sau verde și brun cînd sînt combinați cu ftalocianină de cupru și negru de fum, manifestînd numeroase avantaje din punctul de vedere al tehnicii pigmentării. Și din punctul de vedere al costurilor, pigmenții menționați prezintă avantaje. Un dezavantaj îl prezintă însă conținutul de plumb, care limitează aplicabilitatea pigmenților în anumite domenii. Se discută problemele de toxicologie, igiena muncii și indicațiile de securitate la prelucrarea pigmenților de plumb, dispozițiile de transport, probleme de protecția mediului înconjurător care se ivesc la fabricarea și folosirea pigmenților de plumb etc.

KEICH, W. și ENDRISS, H., Farbe Lack, 87, nr. 2, febr. 1981, p. 104—109

E. B.

Aplicarea în practică a lăcuirii prin electroforeză catodică. Lăcuirea prin electroforeză anodică s-a introdus în industrie încă din 1964 ca procedeu modern de acoperire de suprafețe. Astăzi, industria, mai ales industria de automobile, are cerințe care nu pot fi satisfăcute de lăcuirea prin electroforeză anodică. Ca urmare, în ultimii ani s-a trecut de la lăcuirea prin electroforeză anodică la lăcuirea prin electroforeză catodică, separarea pe catod reprezentînd o serie de avantaje față de separarea la anod, în special în ceea ce privește calitatea protecției contra coroziunii. Comparat cu procedeul de aplicare cu pistolul sau cu procedeul prin imersie, convențional, procedeul de lăcuire prin electroforeză catodică prezintă și o serie de avantaje cu privire la mediul înconjurător, comportarea față de mediul înconjurător variind, însă, după tipul procedeului de lăcuire prin electroforeză catodică. Poluarea mediului înconjurător la aplicarea lăcuirii prin electroforeză catodică se face prin apele reziduale și substanțele emise în atmosferă. Pe baza unor exemple din practică au fost comparate emiterea de solvent din sisteme catodice, în cursul uscării lacului din cuvă și din zona de spălare, cu emiterea de solvent din sisteme anodice. Din exemplele alese reiese că emiterea de solvent la materialul catodic este mai redusă și mai puțin mirositoare decît în cazul materialului anodic. La materialul catodic, apele reziduale sînt impurificate atît de către anolit, cît și de către lacul diluat și ultrafiltratul din zona de spălare. Ele pot fi purificate prin floculare și tratament biologic.

STRAUSS, U., STREIBERGER, H. J. și ZWERNEMANN, K., Farbe Lack, 87, nr. 2, febr. 1981, p. 94—99.

E. B.

Aspecte noi ale lăcuirii umed pe umed. Lăcuirile în două straturi, aplicate după procedeul umed pe umed, prezintă interes, mai ales pentru industria automobilelor. Sistemele care se prelucrează după procesul umed pe umed sînt formate de regulă din două straturi, care se usucă împreună. Lacul de bază conține pigmentul, de obicei de tip metalic, pe cînd drept strat de acoperire se folosește un lac transparent. Stratul de lac transparent imprimă strălucirea lăcuirii. La un asemenea sistem, atît compoziția lacului de bază, cît și cea a stratului acoperitor sînt critice. Pentru lacul de bază, importanță prezintă repartiția și orînduirea particulelor metalice. De asemenea nu are voie să se dizolve. Materialul lacului de acoperire trebuie să conțină un solvent care se evaporă lent, pentru ca să se poată realiza o bună calitate a suprafeței. În articol se face o prezentare a procedeului de lăcuire umed pe umed. În continuare se discută compoziția materialelor din lacul de bază, insistîndu-se asupra faptului că prin schimbări ale compoziției acestui strat se pot realiza variații de proprietăți ale lacului. În final se discută stratul de acoperire, arătîndu-se că și în acest caz există o alternativă de formulări. Caracteristicele optice ale lacului obținut după procedeul umed pe umed sînt influențate de procentul și tipul adaosului de acetobutirat de celuloză din lacul de bază, natura rășinii din lacul de bază, cantitatea și tipul pigmentului metalic.

WALKER, K., Farbe Lack, 87, nr. 3, mart. 1981, p. 198—200.

E. B.

PETROL. PETROCHIMIE

Obținerea de petrol prin distilarea unor șisturi petrolifere și nisipuri bituminoase ca o contribuție la economia de energie. Șisturile petrolifere și nisipurile bituminoase sînt foarte răspîndite pe pămînt. Sub formă de cherogen, respectiv bitum, ele conțin cantități enorme de hidrocarburi, care întrec cu mult cele din schelele petroliere, reprezentînd astfel importante energii substituente, întrecute numai

ca importanţă, din punctul de vedere al rezervelor, de cărbune. Pînă în prezent, aceste zăcăminte nu au fost cercetate amănunţit, iar evaluarea rezervelor este, ca urmare, neexactă. După o privire de ansamblu asupra celor mai importante zăcăminte de şisturi petroliere şi nisipuri bituminoase sînt descrise activităţile actuale referitoare la prelucrarea şisturilor petroliere şi nisipurilor bituminoase din U.R.S.S., China şi Canada. Se arată că, pe cînd în trecut distilarea şisturilor petroliere se efectua exclusiv în retorte încălzite în exterior, procedeu neavantajos, astăzi se cunosc mai multe procedee pentru prelucrarea unor şisturi sub formă de bucăţi sau granulaţii fine. Sînt descrise procedeele Petrosix, Paraho, Union Oil, Kiviter, în retorte Superior, Tasco II, Galoter, Lurgi-Ruhrgas. Pentru extragerea bitumului din nisipuri bituminoase este introdus pînă astăzi în tehnică numai procedeul de extracţie cu apă fierbinte. Mai detaliat este expus modul de lucru al procedeului Lurgi-Ruhrgas cu caracteristicile lui, subliniindu-se că reziduul de la distilare este condus în circuit drept agent solid de transmitere de căldură. Se dau informaţii cu privire la potenţialul debitului în acest proces şi asupra reacţiilor caracteristice care influenţează calitatea produselor (petrol, gaz, reziduu, gaz rezidual). Tabelar sînt prezentate proprietăţile unui petrol obţinut din şisturi petroliere şi nisipuri bituminoase într-o instalaţie Lurgi-Ruhrgas. În final se discută prelucrarea mai departe a unui petrol de piroliză obţinut din şisturi petroliere şi nisipuri bituminoase.

RAMMLER, R., WEISS, H.-J., BUSSMANN, A. şi SIMO, Th., Chem.-Ing.-Tech. 53, nr 2, febr. 1981, p. 96—104.

E. B.

Metodă pentru stabilirea compoziţiei optime a aditivilor pentru uleiurile de motoare. Pe baza determinărilor făcute în laborator pentru caracterizarea efectului detergent-dispersant şi utilizînd modelul matematic ales pentru evaluarea datelor, autorii au elaborat o metodă pentru stabilirea compoziţiei optime a uleiurilor de motoare. Cu ajutorul procedeului matematic ales, se pot determina cu o bună aproximaţie, indicii eficienţei detergent-dispersant, ca o funcţie a compoziţiei, pentru cazul aditivilor conţinînd alchenilsuccinimidă, sulfonat de Mg perbazic, sulfonat de Ca şi tiofosfat de Zn. Aplicabilitatea metodei a fost demonstrată prin rezultatele obţinute în experienţe pe bancul de probă.

BARTHA, L., DEÁK, Gy., KÁNTOR, I. şi PÉCHY, L., Magy. Kém. Lapja, 35, nr. 12, dec. 1980, p. 613—617.

A. W.

DIVERSE

Piaţa mondială a clorului şi a sodei caustice. Se prezintă date statistice cu privire la producţia mondială a clorului şi a sodei caustice, la structura consumului şi la capacităţile de producţie, repartizate pe zone geografice, pentru perioada 1975—1980. Se analizează tendinţele tehnologice actuale, din care rezultă că celulele de electroliză a NaCl cu membrană constituie soluţia tehnică cea mai modernă. În ceea ce priveşte costurile de producţie în industria clorosodicelor, acestea sînt într-o creştere sensibilă, datorită scumpirii energiei electrice, componentă esenţială a preţului de cost. În prezent, pe plan mondial, preţul NaOH este mai mare decît cel al clorului.

WALLMODEN, W., Chemik (R.P.P.), 34, nr. 1, ian. 1981, p. 1—4.

Caracteristicile de inflamabilitate a principalilor solvenţi organici utilizaţi în industria lacurilor şi vopselelor. Solvenţii organici, care constituie componentele fundamentale ale lacurilor şi vopselelor, datorită inflamabilităţii lor mari, sînt adeseori cauza unor incendii şi explozii. În vederea evitării acestor pericole, trebuie să se ţină cont în permanenţă, în condiţii de exploatare, de caracteristicile care condiţionează inflamabilitatea solvenţilor utilizaţi: punctul de inflamabilitate, temperatura de autoaprindere, limita inferioară şi cea superioară de inflamabilitate în amestec cu aerul. S-au determinat experimental caracteristicile arătate pentru un număr mare de solvenţi organici (peste 70) şi au fost centralizate în tabele, cuprinse în articol.

PRAVDA, P., Chem. Prům. 31/57, nr. 2, febr. 1981, p. 84—89.

Programarea sintezelor organice cu ajutorul calculatoarelor. În ultimii ani au fost elaborate o serie de programe pentru calculatoare în scopul planificării sintezelor organice. Aceste programe folosesc în general date de bază ale unui mare număr de reacţii chimice de sinteză posibile, luînd în consideraţie limitaţiile fiecărei reacţii. Astfel, programul LHASA, elaborat la Universitatea Harvard, de un grup de cercetători, poate fi folosit pentru planificarea sintezei oricărui compus organic prin simpla comunicare grafică între calculator şi beneficiar. Calculatorul analizează fiecare etapă şi propune trei alternative: de a se reveni asupra unei etape, de a elabora o variantă îmbunătăţită a etapei curente şi de a trece la etapa următoare. Programele elaborate s-au dovedit a fi deosebit de utile şi în procesul de învăţămînt.

STOLOW, R. D. şi JONCAS, L. J., J. Chem. Educ., 57, nr. 12, dec. 1980, p. 868—873.

I. B.

Comportarea neliniară a perturbaţiilor unui flux bifazic în mediu poros eterogen. La deplasarea unui fluid bifazic în mediu poros în anumite condiţii, interfaţa de separare este în mare măsură plană şi regulată. În condiţii diferite interfaţa nu va mai avea o formă continuă, ci vor apare protuberanţe care avansează în mediul poros cu o viteză mai mare decît cea a frontului mediu a fluidului. S-a analizat din punct de vedere statistic comportarea neliniară a acestor perturbaţii într-un proces specific de deplasare a uleiului şi a apei, luîndu-se în consideraţie influenţa presiunii capilare într-un mediu poros eterogen. Pe baza teoriilor existente ale presiunii capilare s-a constatat că modelul statistic nu conduce la nici o stabilizare a perturbaţiilor existente.

PAL, D. S., Can. J. Phys., 58, nr. 12, dec. 1980, p. 1 729—1 733.

I. B

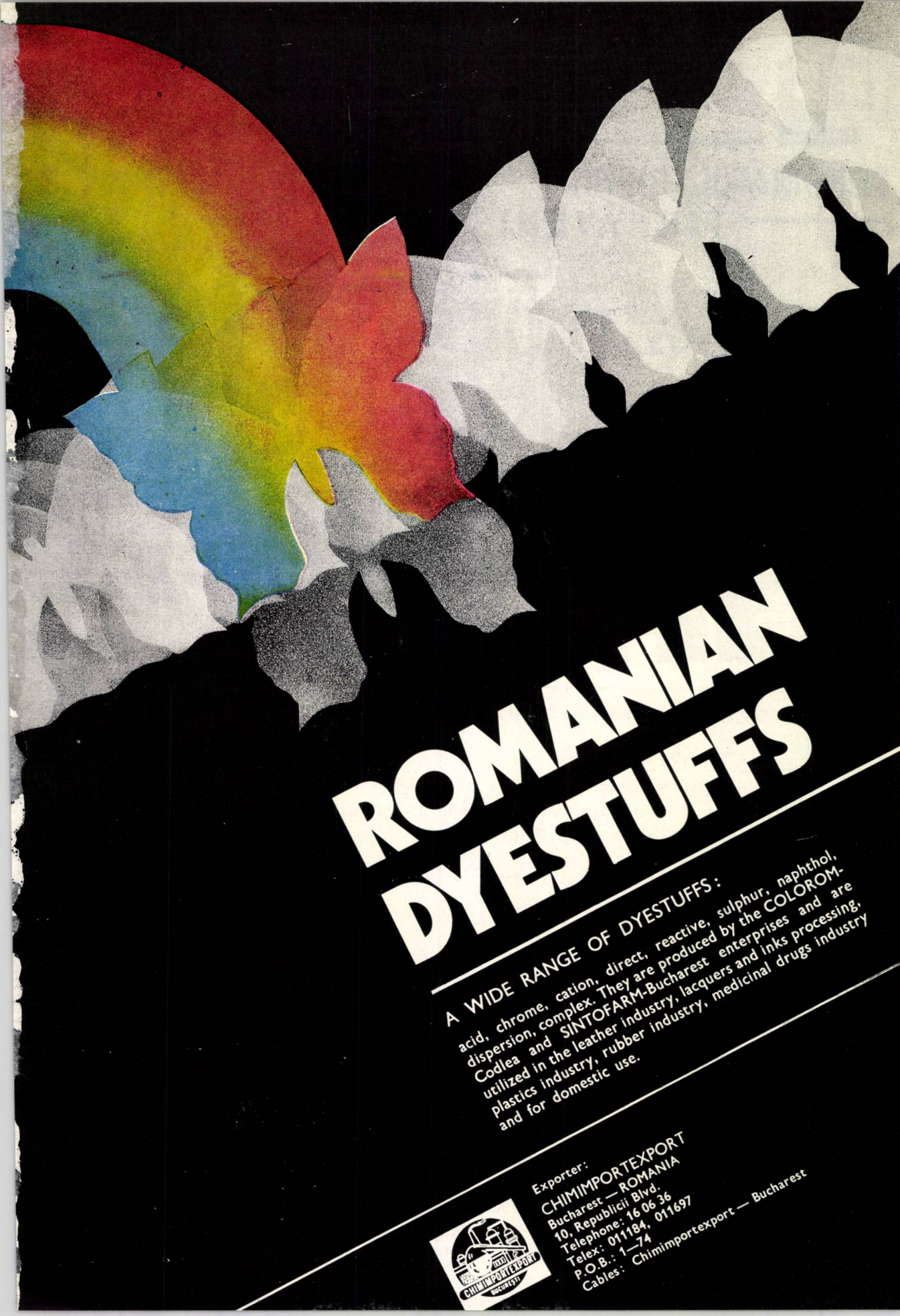
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei, nr. 139, Sector VI. 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV, telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV; Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, serviciul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304



ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

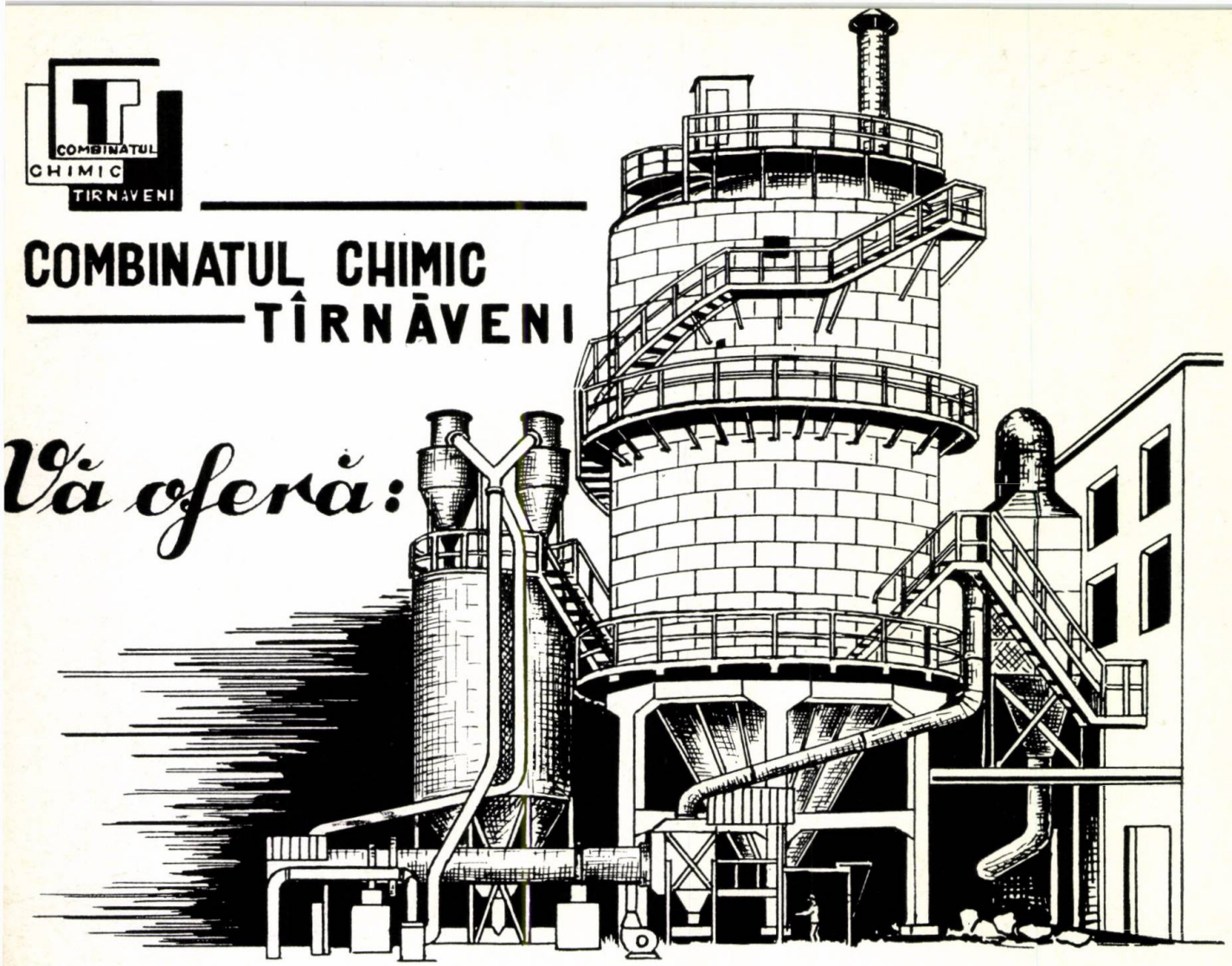
acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

Vă oferă:



SULFAT DE ALUMINIU TEHNIC

Granulat sau concasat

— tip A calitate extra (min. 17% Al_2O_3)
calitatea I și a II-a (min. 15,3% Al_2O_3)
— tip B (min. 14,3% Al_2O_3)

CARBONAT DE BARIU TEHNIC

Granule

— calitate superioară (min. 98,5% $BaCO_3$)
— calitatea I (min. 97% Ba CO_3)

POLISULFURĂ DE BARIU

Pulbere

— conține 30% S (ca polisulfură)

BICROMAT DE SODIU TEHNIC

Cristale

— calitatea I extra (min. 70% CrO_3)
— calitatea a II-a super (min. 66% CrO_3)
— calitatea a III-IV-V-a (min. 64% CrO_3, min. 59% CrO_3 min. 55% CrO_3)

ROMANIAN ENGINEERING FOR SYNTHETIC AND VISCOSE FIBRES

CONTACT US FOR YOUR PROJECTS

We are in a position to license Romanian technologies and to provide additiona processes from third companies for:

- ★ **acrylic**
- ★ **polyester**
- ★ **nylon**
- ★ **caprolactam**
- ★ **viscose staple and rayon**
- ★ **cellophane**
- ★ **carbon disulphide**
- ★ **cellulose derivates**

Our address

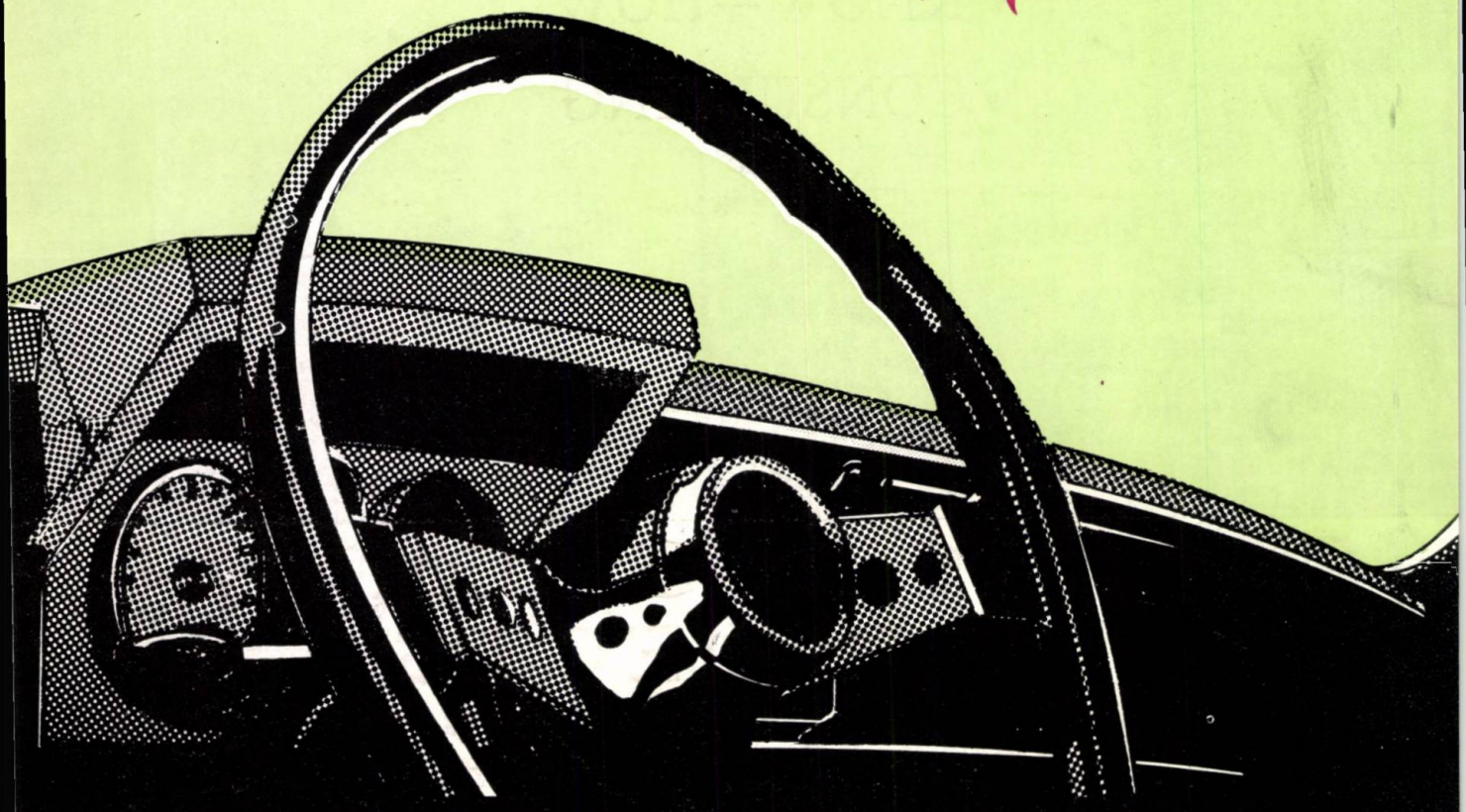
IPROCHIM
71144 BUCHAREST — ROMANIA
19—21, Eminescu Street
Telex: 10241

Exporter

INDUSTRIALEXPORTIMPORT
Foreign Trade Company
70448 BUCHAREST — ROMANIA
1—3, Scaune Street
Telex: 10052

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.

They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.

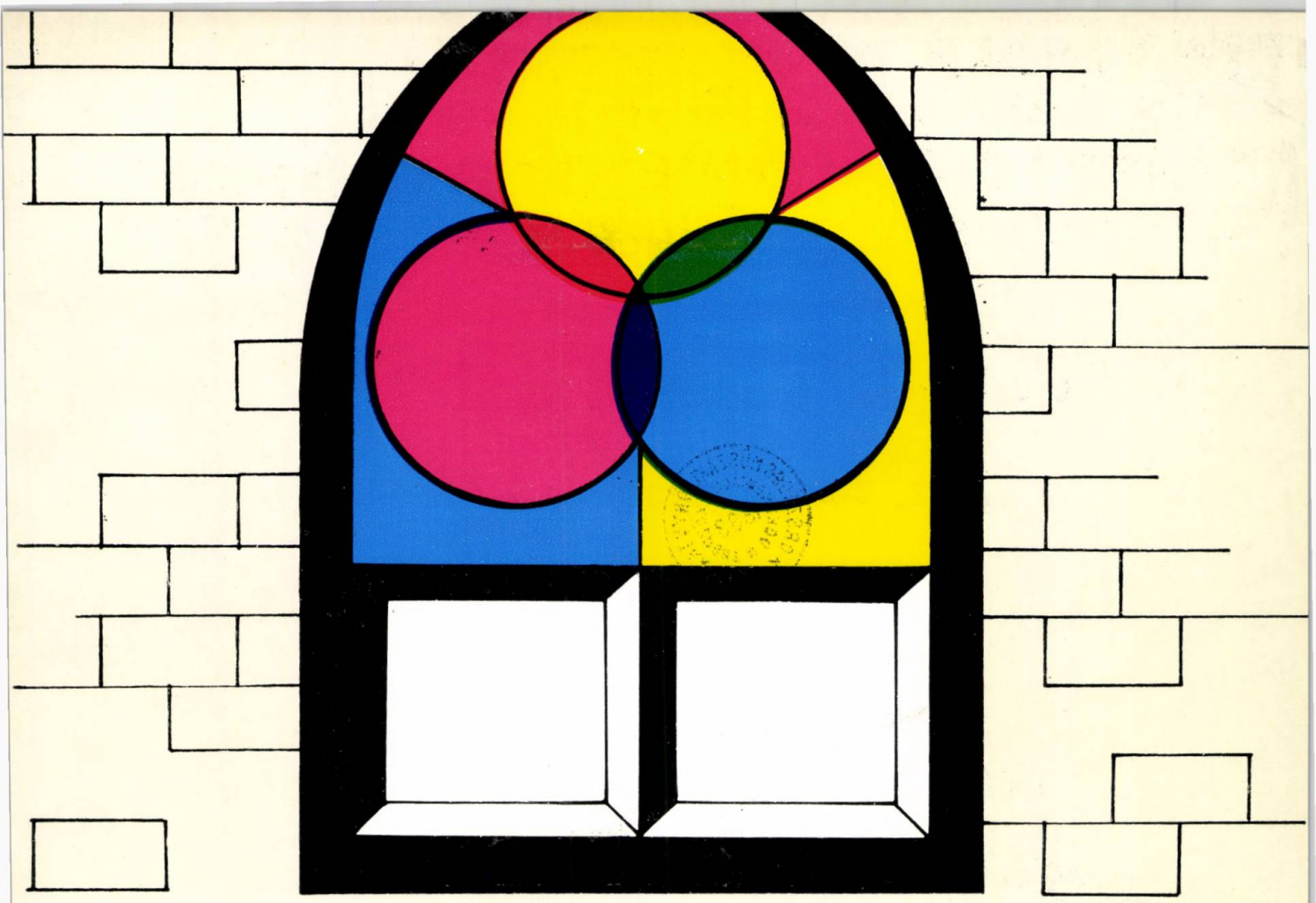
Exceptional performance and stability.

They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

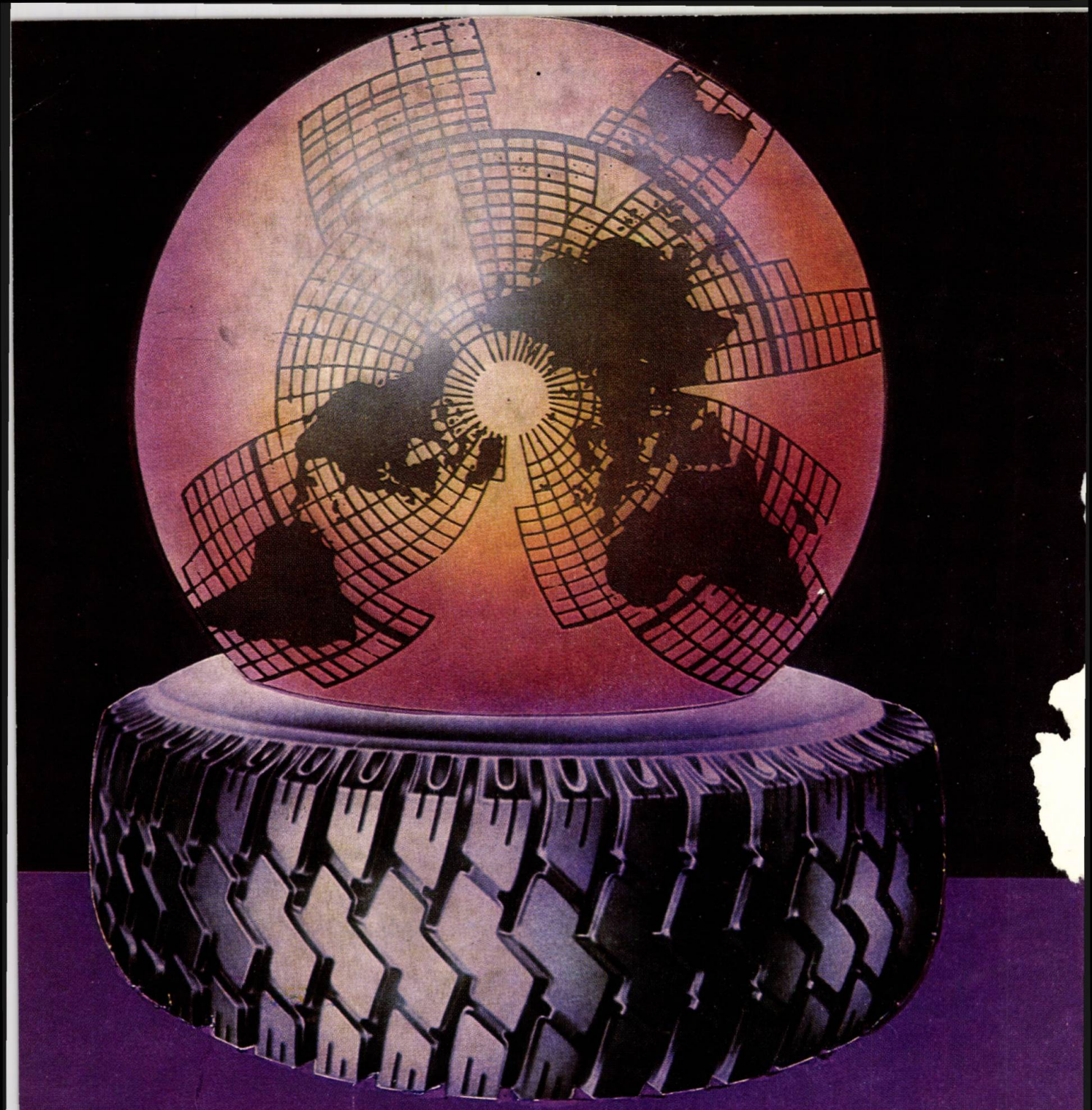
The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

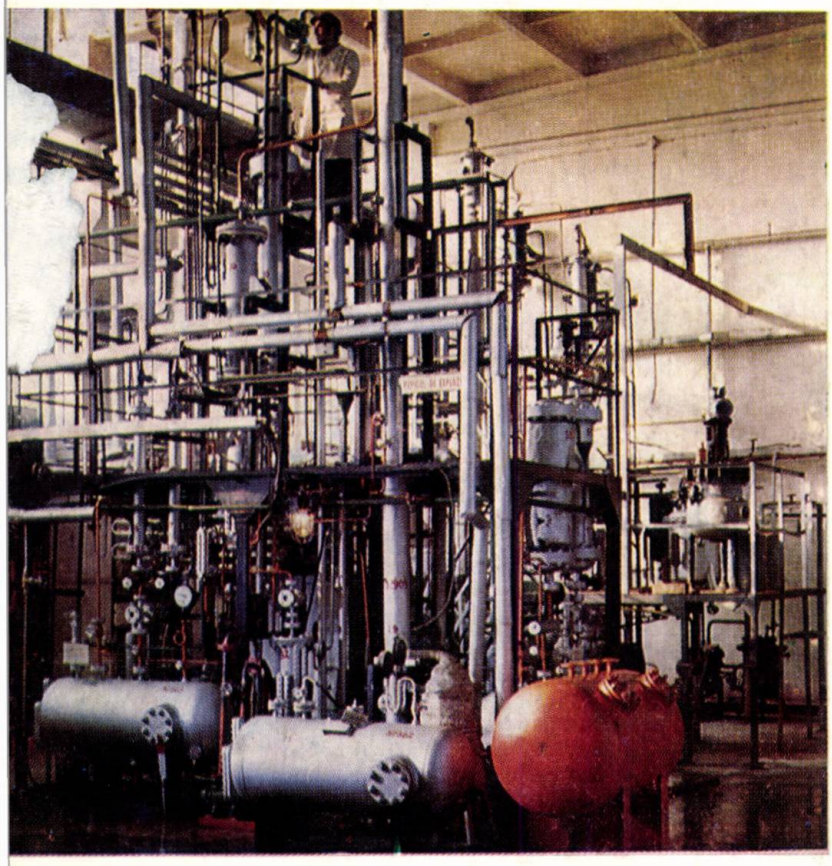
E 1446

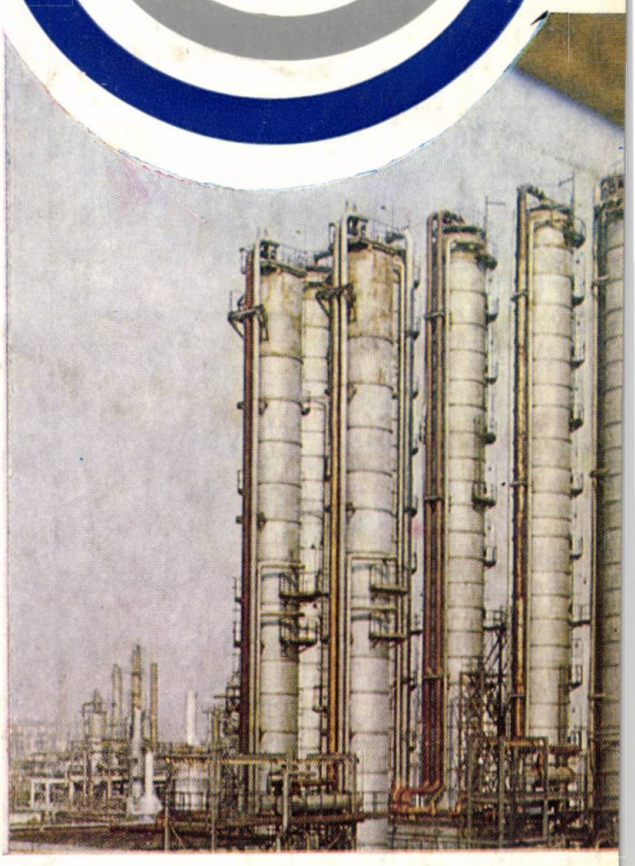
revista de chimie

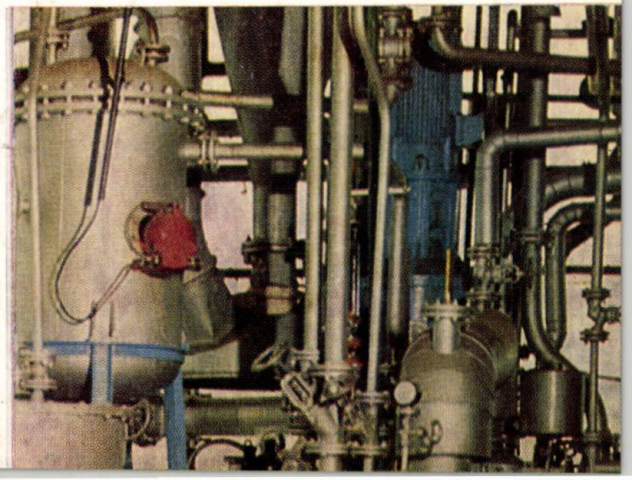
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

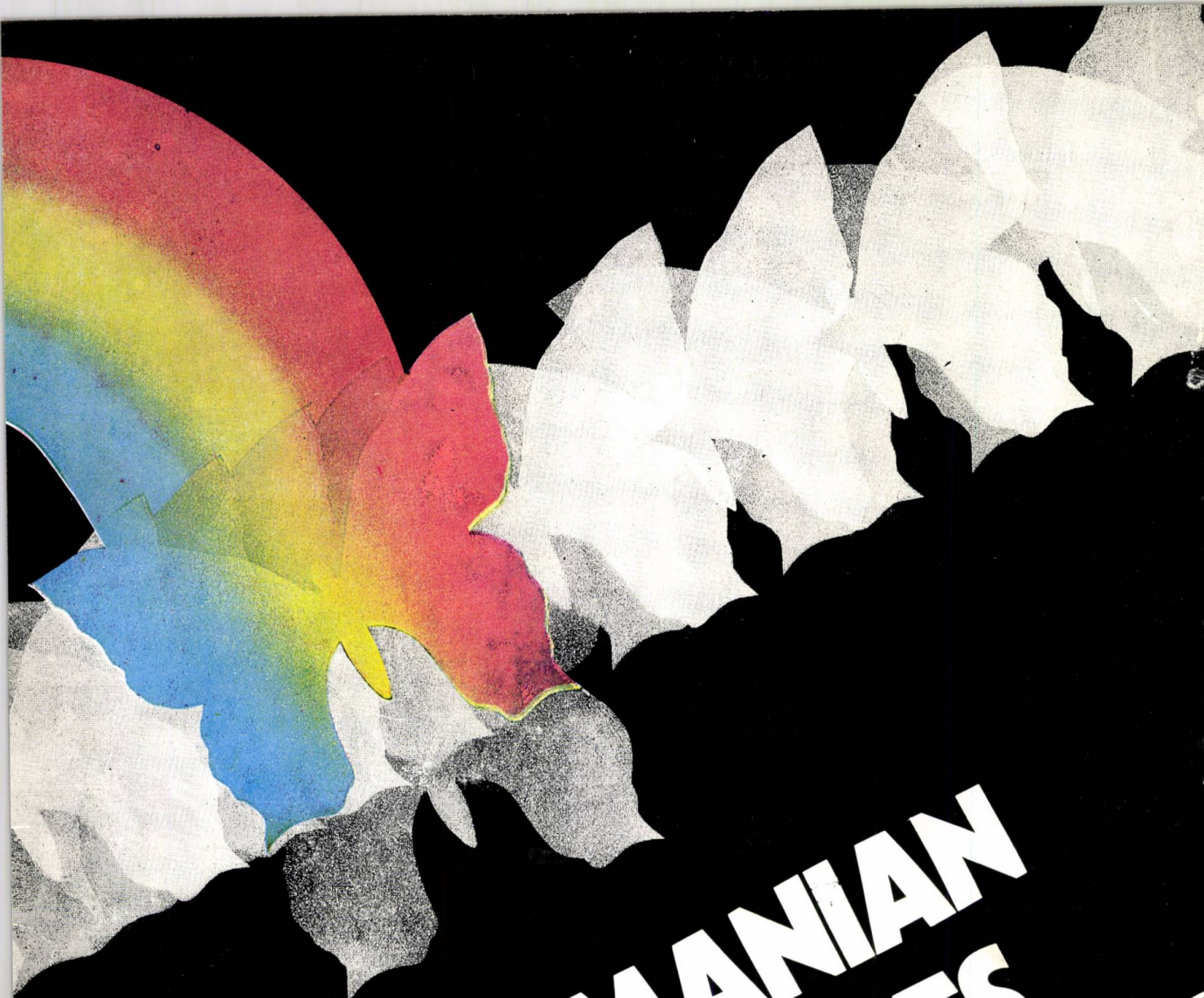
August 1981
vol. 32 pag. 713—828
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (8) 813—816 (1981)

8









ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

E 1146

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

august 1981
vol. 32 pag. 713—828
Chem. Abstr.:
RCBdAU 32 (8) 713—828 (1981)

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

8

NUMĂR DEDICAT CELUI DE-AL II-LEA CONGRES NAȚIONAL DE CHIMIE, BUCUREȘTI, 7—10 SEPTEMBRIE 1981

GH. CARANFIL
Cincinalul 1981—1985, amplu și mobilizator program pentru adîncirea procesului de dezvoltare intensivă a industriei chimice românești. 717

M. FLORESCU
Revoluția în chimie 723

I. ROGOZ
Industria de îngrășăminte chimice în România. Realizări și perspective 737

I. TEOREANU
Cercetări și realizări în industria materialelor de construcții 743

GH. C. BUJGOI
Preocupări în valorificarea bazei de materii prime indigene, în industria chimică anorganică 746

S. BITTMAN, T. VOLINTIRU și P. LEBĂDĂ
Sinteza și prelucrarea elastomerilor. De la cercetare la producție 749

F. A. STOENESCU
Tehnopolimeri 753

B. OLTEANU și I. ZÎRNĂ
Contribuția cercetării științifice și dezvoltării tehnologice în prelucrarea țițeiului 760

D. GOIDEA
Dezvoltarea complexă a proceselor petrochimice în România 767

I. V. NICOLESCU
Catalizatori și procese catalitice. Cercetare și producție în perspectivă 771

M. GHEORGHIU
Realizări și perspective în industria de sinteză organică medie și fină 775

S. ANASTASIU și R. STOICA
Realizări și perspective în domeniul agenților de suprafață, detergenților și auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață 779

C. SÂRBU
Realizări și perspective în domeniul cercetării medicamentelor originale românești 785

S. MATACHE și V. MOMANU
Dezvoltarea producției de fibre textile în România în contextul evoluției economiei mondiale 789

L. ONICIU
Surse electrochimice de energie. Pile de combustie 797

R. GIURCĂ, F. MACOVEI și A. POPA
Biologia modernă la impactul cu tehnologia — bioingineria 801

R. MIHAIL și C. CÎRLOGANU
Contribuția ingineriei chimice la dezvoltarea și perfecționarea tehnologiilor din industria chimică 805

C. CRAIU
Aspecte privind intensificarea proceselor de epurare a apelor reziduale din industrie 810

S. ROȘCA și C. LUCA
Integrare învățămînt — cercetare — producție 813

AL. T. BALABAN
Realizări ale învățămîntului românesc în chimia organică 817

V. V. JINESCU
Învățămîntul în domeniul utilajului chimic. Evoluție, rezultate și perspective 823

Recenzii 716, 784, 796, 800, 812, 816, 822, 828

CONTENTS

THE 2-ND NATIONAL CONGRESS OF CHEMISTRY, BUCAREST, SEPTEMBER 7—10, 1981. SPECIAL ISSUE

GH. CARANFIL

1981—1985 Five-Year Plan, Ample and Mobilizing Programme for the Intensive Development Process of the Romanian Chemical Industry 717

M. FLORESCU

Revolution in Chemistry 723

I. ROGOZ

Industry of Chemical Fertilizers in Romania. Achievements and Prospects 737

I. TEOREANU

Investigations and Achievements in Building Material Industry 743

GH. C. BUJGOI

Preoccupations in Turning to Better Account of Indigenous Raw Material Basis in Inorganic Chemical Industry 746

S. BITTMAN, T. VOLINTIRU, P. LEBĂDĂ

Synthesis and Processing of Elastomers. From Research to Production 749

F. A. STOENESCU

Engineering Polymers 753

B. OLTEANU, I. ZÎRNĂ

Contribution of Research and Technological Development in Crude Oil Refining 760

D. GOIDEA

Complex Development of Petrochemical Processes in Romania 767

I. V. NICOLESCU

Catalysts and Catalytic Processes. Research and Production in the Future 771

M. GHEORGHIU

Achievements and Prospects in Medium and Fine Organic Synthesis Industry 775

S. ANASTASIU, R. STOICA

Achievements and Prospects in the Field of Surfactants, Detergents and Auxiliaries Based on Surface-Active Agents 779

C. SĂRBU

Achievements and Prospects in the Research of Romanian Original Drugs 785

S. MATACHE, V. MOMANU

Development of Romanian Textile Fibre Production within the World Economic Progress 789

L. ONICIU

Electrochemical Energy Sources. Combustion Cell 797

R. GIURCĂ, F. MACOVEI, A. POPA

Modern Biology at the Impact with Technology-Bioengineering 801

R. MIHAIL, C. CÎRLOGANU

Contribution of Chemical Engineering to the Development and Improvement of Technologies in the Chemical Industry 805

C. CRAIU

Aspects of the Intensification of Waste Water Treatment Processes in Industry 810

S. ROŞCA, C. LUCA

Integration of Education with Research and Production 813

AL. T. BALABAN

Achievements of the Romanian Higher Education in Organic Chemistry 817

V. V. JINESCU

Education in the Field of Chemical Equipment. Progress, Results and Prospects 823

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

СПЕЦИАЛЬНЫЙ НОМЕР, ПОСВЯЩЕННЫЙ II-МУ НАЦИОНАЛЬНОМУ КОНГРЕССУ ПО ХИМИИ, БУХАРЕСТ, 7—10 СЕНТЯБРЯ 1781 Г

Г. КАРАНФИЛ

Пятилетка 1981—1985, широкая, мобилизующая программа углубления процесса интенсивного развития румынской химической промышленности 717

М. ФЛОРЕСКУ

Революция в химии 723

И. РОГОЗ

Промышленность химических удобрений в Румынии. Достижения и перспективы 737

И. ТЕОРЯНУ

Исследования и достижения в промышленности строительных материалов 743

Г. К. БУЖГОЙ

Задачи по лучшему использованию собственной сырьевой базы в неорганической химической промышленности 746

С. БИТТМАН, Т. ВОЛИНТИРУ, П. ЛЕБЭДЭ

Синтез и переработка эластомеров. От исследования до производства 749

Ф. А. СТОЕНЕСКУ

Технополимеры 753

Б. ОЛТЯНУ, И. ЗЫРНЭ

Вклад научных исследований и технологического развития в нефтеперерабатывающую промышленность 760

Д. ГОЙДЯ

Комплексное развитие нефтехимических процессов в Румынии 767

И. В. НИКОЛЕСКУ

Катализаторы и каталитические процессы. Исследование и производство в перспективе 771

М. ГЕОРГИУ

Достижения и перспективы промышленности среднетонажного и тонкого органического синтеза 775

С. АНАСТАСИУ, Р. СТОЙКА

Достижения и перспективы в области поверхностных агентов, детергентов и воспомогательных материалов на основе поверхностных агентов 779

К. СЫРБУ

Достижения и перспективы в области исследования румынских оригинальных лекарств 785

С. МАТАКЕ, В. МОМАНУ

Развитие производства текстильных волокон в Румынии в контексте развития мирового хозяйства 789

Л. ОНИЧУ

Электрохимические источники энергии. Топливный элемент 797

Р. ДЖУРКЭ, Ф. МАКОВЕЙ, А. ПОПА

Современная биология на стыке с технологией. Биоинженерия 801

Р. МИХАИЛ, К. КЫРЛОГАНУ

Вклад химической инженерии в развитие и усовершенствование технологии в химической промышленности 805

К. КРАЮ

Некоторые аспекты интенсификации процессов очистки сточных вод в промышленности 810

С. РОШКА, К. ЛУКА

Интеграция образование — исследование — производство 813

АЛ. Т. БАЛАБАН

Достижения румынской школы органической химии 817

В. В. ЖИНЕСКУ

Образование в области химического оборудования. Развитие, достижения и перспективы 823

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202 România

INHALT

DER 2. LANDESKONGRESS FÜR CHEMIE, BUKAREST, 7.—10. SEPTEMBER 1981. SONDERHEFT

GH. CARANFIL

Planjahrfünft 1981—1985, ein umfassendes und mobilisatorisches Programm zur Vertiefung des Prozesses der intensiven Entwicklung der rumänischen chemischen Industrie 717

M. FLORESCU

Die Revolution in der Chemie 723

I. ROGOZ

Düngemittelindustrie in Rumänien. Leistungen und Perspektiven 737

I. TEOREANU

Forschungen und Leistungen in der Baustoffindustrie 743

GH. C. BUJGOI

Bemühungen um die Verwertung der einheimischen Rohstoffe in der anorganischen chemischen Industrie 746

S. BITTMAN, T. VOLINTIRU, P. LEBĂDĂ

Synthese und Verarbeitung der Elastomere. Von Forschung zur Produktion 749

F. A. STOENESCU

Technopolymere. 753

B. OLTEANU, I. ZÎRNĂ

Beiträge der wissenschaftlichen Forschung und der technologischen Entwicklung zur Erdölverarbeitung 760

D. GOIDEA

Komplexe Entwicklung der petrochemischen Prozesse in Rumänien 767

I. V. NICOLESCU

Katalysatoren und katalytische Prozesse. Forschung und Produktion auf weite Sicht 771

M. GHEORGHIU

Leistungen und Perspektiven in der Industrie der organischen mittleren und Feinsynthese 775

S. ANASTASIU, R. STOICA

Leistungen und Perspektiven im Bereich der oberflächenaktiven Mittel, der Waschmittel und der Zusatzstoffe auf Basis oberflächenaktiver Mittel 779

C. SÂRBU

Leistungen und Perspektiven im Bereich der Entwicklung rumänischer Original-Arzneimittel 785

S. MATACHE, V. MOMANU

Steigerung der Textilproduktion in Rumänien im Zuge der Entwicklung der Weltwirtschaft 789

L. ONICIU

Elektrochemische Energiequellen. Brennstoffzelle 797

R. GIURCĂ, F. MACOVEI, A. POPA

Moderne Biologie in Gegenüberstellung zur Technologie — Bioingenieurwesen 801

R. MIHAIL, C. CÎRLOGANU

Beiträge des chemischen Engineerings zur Entwicklung und Vervollkommnung der Technologien in der chemischen Industrie 805

C. CRAIU

Aspekte der Intensivierung der Prozesse der Abwasserreinigung in der Industrie 810

S. ROŞCA, C. LUCA

Integration Unterricht — Forschung — Produktion 813

AL. T. BALABAN

Erfolge des rumänischen Unterrichts in der organischen Chemie 817

V. V. JINESCU

Unterrichtswesen im Bereich der Chemieanlagen. Entwicklung, Ergebnisse und Perspektiven 823

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

LE II-ÈME CONGRÈS NATIONAL DE CHIMIE, BUCAREST, 7—10 SEPTEMBRE, 1981. NUMÉRO SPÉCIAL

GH. CARANFIL

Quinquennal 1981—1985, ample et mobilisateur programme pour l'approfondissement du processus de développement intensif de l'industrie chimique roumaine 717

M. FLORESCU

Révolution en chimie 723

I. ROGOZ

Industrie d'engrais chimiques dans la R. S. de Roumanie. Réalisations et perspectives 737

I. TEOREANU

Recherches et réalisations dans l'industrie des matériaux de constructions 743

GH. C. BUJGOI

Préoccupations dans la mise en valeur de la base de matières premières indigènes dans l'industrie chimique inorganique 746

S. BITTMAN, T. VOLINTIRU, P. LEBĂDĂ

Synthèse et traitement des élastomères. De la recherche à la production 749

F. A. STOENESCU

Technopolymères 753

B. OLTEANU, I. ZÎRNĂ

Contribution de la recherche scientifique et du développement technologique au traitement du pétrole 760

D. GOIDEA

Développement complexe des processus pétrochimiques en Roumanie 767

I. V. NICOLESCU

Catalyseurs et processus catalytiques. Recherche et production en perspective 771

M. GHEORGHIU

Réalisations et perspectives dans l'industrie de synthèse organique moyenne et fine 775

S. ANASTASIU, R. STOICA

Réalisations au domaine des agents tensio-actifs, des détergents et des auxiliaires à base des agents tensio-actifs 779

C. SÂRBU

Réalisations et perspectives au domaine de la recherche des médicaments originaux roumains 785

S. MATACHE, V. MOMANU

Développement de la production des fibres textiles en Roumanie, au contexte de l'évolution de l'économie mondiale 789

L. ONICIU

Sources électrochimiques d'énergie. Pile à combustion 797

R. GIURCĂ, F. MACOVEI, A. POPA

Biologie moderne à l'impact avec la technologie—bioingénierie 801

R. MIHAIL, C. CÎRLOGANU

Contributions de la génie chimique au développement et au perfectionnement des technologies de l'industrie 805

C. CRAIU

Aspects concernant l'intensification des processus d'épuration des eaux résiduaires de l'industrie 810

S. ROŞCA, C. LUCA

Intégration enseignement—recherche—production 813

AL. T. BALABAN

Réalisations de l'enseignement roumain dans la chimie organique 817

V. V. JINESCU

L'enseignement au domaine de l'outillage chimique. Evolution, résultats et perspectives 823

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, C.P. 12-202 România.

Primită cu deosebit interes și cu înalte aprecieri în lumea științifică, la Moscova a apărut, în limba rusă, lucrarea

ELENA CEAUȘESCU: „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului"

La Moscova a avut loc recent un remarcabil eveniment editorial — apariția în Editura „Himia" a lucrării tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, „POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A IZOPRENULUI".

În legătură cu acest eveniment, în capitala U.R.S.S. a avut loc în ziua de 21 august o manifestare oficială cu participarea largă a unor reprezentanți de frunte ai vieții științifice sovietice: cadre din conducerea Comitetului de Stat pentru Știință și Tehnică și Academiei de Științe ale U.R.S.S., academicieni, profesori universitari, alți oameni de știință din conducerea unor institute de cercetare științifică și de învățământ superior din Moscova, precum și a unor reprezentanți ai oamenilor de știință și specialiștilor români.

Au fost prezenți acad. V. A. Kotelnikov, vicepreședinte al Academiei de Științe a U.R.S.S., președintele în exercițiu al Academiei, prof. univ. A. K. Romanov, vicepreședinte al Comitetului de Stat pentru Știință și Tehnică, acad. A. M. Prohorov, laureat al Premiului Nobel, director al Institutului de fizică al academiei, academicienii N. M. Emanuel și I. V. Bromlei, N. S. Namiotkin, S. R. Mikulinski, N. A. Platei, B. A. Bunkin, membri corespondenți ai Academiei de Științe, profesorii universitari S. P. Kapița, S. I. Jeludev, alți oameni de știință și specialiști sovietici.

Din partea română au participat și au luat cuvîntul acad. Ion Ursu, acad. Cristofor Simionescu, prof. Ion Chioreanu, prof. Gheorghe Ciucu, ing. Gavril Musca și alții.

Cu acest prilej, reputații oameni de știință sovietici acad. V. A. Kotelnikov, prof. A. K. Romanov, acad. N. M. Emanuel, N. S. Namiotkin, I. D. Poliakov au subliniat în mod deosebit, în cuvîntul lor, înaltul nivel științific, importanța teoretică și practică remarcabilă a lucrării tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, ce sintetizează rezultatele unor îndelungate cercetări proprii, reprezentînd totodată o contribuție însemnată la dezvoltarea unui domeniu de mare actualitate al chimiei, cel al polimerilor.

Apariția cărții vine să îmbogățească literatura de specialitate în sfera obținerii cauciucurilor sintetice cu structură stereoregulată, fiind vorba de prima lucrare științifică apărută în literatura de specialitate.

Apreciată deosebit de elogios de cei prezenți drept o lucrare de referință în chimia polimerilor sintetici, drept un studiu amplu și metodic, confruntat prin numeroase trimiteri bibliografice pe plan mondial, cartea este considerată, în același timp, ca un model de abordare și conducere a unei cercetări științifice de la cercetarea fundamentală la finalizarea practică prin elaborarea tehnologiei de producere pe scară industrială a cauciucului poliizoprenic.

Salutînd apariția în limba rusă a unei cărți atît de semnificative în domeniul chimiei polimerilor, oamenii de știință sovietici și-au exprimat convingerea că aceasta va contribui la cunoașterea în U.R.S.S. a preocupărilor și succeselor României în acest sector atît de important, la întărirea tradiționalelor legături de prietenie sovieto-române.

Considerînd lucrarea drept o nouă și excepțională realizare a școlii de chimie din România, vorbitorii au subliniat rolul remarcabil al tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu în conducerea acestei școli, puternicul impuls dat preocupărilor pentru elaborarea de tehnologii moderne de mare eficiență economică.

Apariția în limba rusă a cărții tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a fost apreciată ca un remarcabil moment în dezvoltarea și adîncirea colaborării tehnico-științifice româno-sovietice.

Editată inițial în limba română și ulterior în alte limbi, cartea tradusă și apărută acum în limba rusă cuprinde o parte însemnată din rezultatele remarcabile ale lucrărilor de cercetare științifică și inginerie tehnologică în domeniul chimiei polimerilor, cercetări cu caracter fundamental și aplicativ asupra polimerizării stereospecifice a izoprenului.

Apărută în condiții grafice deosebite, lucrarea este precedată de o prefață semnată de academicianul B. A. Dolgoplosk, reputat specialist sovietic în domeniul chimiei polimerilor, în care este relevată personalitatea remarcabilă de om de știință și specialist în domeniul chimiei macromoleculare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu. Se subliniază, de asemenea, importanța științifică și practică a cărții și marele interes pe care-l prezintă aceasta pentru un cerc larg de specialiști din domeniul chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari.

Cercetarea științifică—factor esențial al accelerării progresului economic și social al patriei

Este binecunoscută la noi, ca și peste tot în lume, importanța pe care România o acordă științei, acestei autentice forțe de producție. Bucurîndu-se permanent de atenția conducerii de partid și de stat, personal a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, președintele Republicii, știința românească, avînd bogate tradiții și însemnate priorități la nivel european și mondial, cunoaște în anii socialismului o înflorire fără precedent.

Se poate spune cu deplin temei că rezultatele remarcabile pe care România le-a înregistrat în epoca socialistă și mai cu seamă în perioada ce a urmat Congresului al IX-lea al P.C.R., de cînd în fruntea partidului și a țării se află tovarășul Nicolae Ceaușescu, sînt strîns legate și în bună măsură determinate de succesele cercetării științifice.

În acest cadru, industria chimică, ramură prioritară a economiei naționale, s-a dez-

voltat și a obținut rezultate deosebite bazîndu-se permanent și efectiv pe cercetarea științifică și ingineria tehnologică, organizate la nivel superior conform concepției novatoare, profund originale, de integrare a cercetării cu învățămîntul și producția, aparținînd tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, unanim apreciat de reputate foruri științifice și universitare din lume.

Puternic stimulați de activitatea științifică susținută desfășurată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, cercetătorii din unitățile aparținînd Institutului Central de Chimie sînt autorii a numeroase lucrări de valoare, a unor invenții însemnate, cu efecte directe asupra realizării în industrie a unor produse de înaltă calitate, a unor tehnologii de vîrf, multe dintre ele conducînd și la importante economii valutare.

Ca urmare, un important număr de lucrări au fost distinse cu premiile Academiei pe anii 1979 și 1980, cît și în cadrul etapei finale a celei de-a treia ediții a Festivalului Național „Cîntarea României".

Alăturîndu-se succeselor obținute în producție — însemnate depășiri ale indicatorilor de plan, cantități suplimentare de mărfuri livrate la export, noi capacități date în funcțiune la parametrii proiectați –, rezultatele de prestigiu ale cercetătorilor, amintite mai sus, s-au constituit într-o nouă dovadă a implicării profunde a chimiștilor în efortul susținut al întregului nostru popor pentru edificarea unei opere de proporții istorice, menită să ridice România pe noi trepte de progres și civilizație. Evidențierea lor în contextul entuziasmului cu care întregul nostru popor a sărbătorit cea de-a 37-a aniversare a revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă, ziua de 23 August, conferă acestor succese valențele concrete ale atașamentului fierbinte al tuturor celor ce lucrează în chimie la întreaga politică internă și externă a partidului nostru.

Așa cum sublinia cu înaltă autoritate, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu în cuvîntarea rostită la deschiderea lucrărilor celui de-al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei: „În toate momentele hotărîtoare ale afirmării noastre pe planul istoriei — în lupta pentru formarea și dezvoltarea conștiinței naționale, pentru unirea principatelor românești, cucerirea independenței și făurirea statului național unitar, pentru înfăptuirea revoluției de eliberare socială și națională — oamenii de știință s-au aflat alături de popor, au acționat ca patrioți înflăcărați, consacrîndu-și întreaga activitate cauzei nobile a progresului și înfloririi țării. Ei au adus și își aduc o contribuție de seamă la dezvoltarea gîndirii științifice și tehnice românești și, totodată, la îmbogățirea tezaurului științei universale".

În acest context și aflîndu-ne în preajma evenimentului de o deosebită însemnătate în viața științifică a țării pe care îl reprezintă cel de-al doilea Congres național de chimie, ale cărui lucrări se vor desfășura în perioada 7—10 septembrie 1981, sub președinția de onoare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al Guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, revista noastră își propune să abordeze în numărul de față — cu sprijinul unor colaboratori prestigioși, cărora le mulțumim și pe această cale — principalele probleme ce stau în atenția cercetării și industriei chimice în lumina documentelor celui de-al XII-lea Congres al Partidului Comunist Român și a prețioaselor indicații ale tovarășului Nicolae Ceaușescu date cu prilejul analizelor și al vizitelor de lucru pe marile platforme ale chimiei și în unități de cercetare.

Îndeplinirea, în acest spirit, a sarcinilor actuale și de perspectivă ale cercetării și industriei chimice va conduce, fără îndoială, la realizarea indicatorilor cantitativi și calitativi ai planului unic de dezvoltare a economiei naționale și, implicit, la îmbogățirea patrimoniului tehnologic și a avuției naționale, condiție indispensabilă progresului, bunăstării și independenței poporului nostru.

* * *

GHEORGHE CARANFIL

Cincinalul 1981—1985, amplu și mobilizator program pentru adîncirea procesului de dezvoltare intensivă a industriei chimice românești

D.C. 66 (09)

The paper deals with the development of the chemical industry in Romania, the priorities imposed by the value and diversity of raw materials existing in our country and the significance of this branch in the general progress of the country. It is briefly presented the high dynamics which characterized the period 1976—1980, a peak period for the chemical industry. The main problems of 1981—1985 Five-Year Plan are presented under the conditions of production modernization and increase of its efficiency. In the final part, the tasks of the scientific research, the development of technology and the introduction of technical progress in 1981—1985 period are discussed.

A.K. 66 (09)

Статья описывает процесс развития химической промышленности в Румынии, приоритеты, вытекающие из ценности и многообразия сырья, существующего в нашей стране и значение этой отрасли для общего прогресса страны. Коротко описывается высокий темп развития, характерный для периода 1976—1980, период наиболее мощного подъема химической промышленности. Перечисляются главные задачи пятилетки 1981—1985 в условиях модернизации производства и увеличения эго эффективности. Статья заканчивается главой о задачах научного исследования, технологического развития и внедрения технического прогресса в период 1981—1985 гг.

Ca urmare a procesului de dezvoltare economică și industrială a României, preocupării continue de modernizare a structurilor sale economice, industriei chimice i-au fost acordate priorități impuse atît de valoarea și diversitatea materiilor prime de care dispunem, cît și de importanța acestei ramuri în progresul general al țării.

Pe măsura industrializării țării și a transformării socialiste a agriculturii, cerințele față de industria chimică au crescut mereu. Rolul de furnizor de materii prime și de materiale destinate înnobilării resurselor naturale în toate ramurile economiei a determinat și nivelul de dezvoltare al industriei chimice.

Unul dintre elementele caracteristice ale industriei chimice românești îl constituie dinamica deosebită a producției industriale.

De-a lungul ultimelor trei cincinale, valoarea produselor realizate a crescut de peste 8 ori.

Urmărind o judicioasă repartiție teritorială a uzinelor chimice cu nevoile generale ale economiei naționale, investițiile au fost dirijate către obiectivele-cheie, ceea ce a permis asigurarea unei producții mai economice, concomitent cu creșterea producției și a productivității muncii. Ponderea industriei chimice în producția industrială a țării în 1980 a reprezentat 10,9%.

Cincinalul 1976—1980, care s-a caracterizat printr-o dinamică înaltă a producției materiale, prin dezvoltarea echilibrată și proporțională a întregii economii, a însemnat și pentru industria chimică românească o perioadă de avînt materializat prin numeroase succese.

Sarcinile trasate de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, la consfătuirile ce au avut loc și cu prilejul vizitelor efectuate în unități industriale și de cercetare, precum și cu prilejul deselor analize privind cele mai importante aspecte ale activității noastre, au mobilizat toți oamenii muncii din industria chimică pentru valorificarea superioară a mijloacelor materiale și financiare, creșterea eficienței producției, a investițiilor și exportului.

Ca rezultat al ajutorului permanent primit din partea conducerii superioare de partid și de stat și a eforturilor depuse, în cincinalul 1976—1980 au fost obținute o seamă de rezultate deosebite dintre care amintim că producția industriei chimice a sporit de 1,6 ori față de perioada 1971—1975.

Ca urmare a punerii în funcțiune a peste 570 capacități de producție, în cincinalul trecut, în întreprinderile existente și pe noile platforme industriale, și

GHEORGHE CARANFIL, ministrul industriei chimice

a exploatării mai bune a unor instalații în funcțiune, industria chimică a avut un ritm mediu anual de 9,6%, cu o dinamică a producției globale de 150,3% în anul 1980 față de 1975, productivitatea muncii a crescut cu 32,8%, iar sporul de producție pe seama productivității muncii a fost de 74,3%. Exportul total a reprezentat o creștere de 2,9 ori.

Unul dintre criteriile importante în aprecierea nivelului de dezvoltare economică este, după cum se știe, volumul producției fizice. Creșteri mai importante s-au obținut în 1980 față de 1975 la produsele de bază, cum ar fi: materiale plastice și rășini sintetice de 1,7 ori, detergenți de 1,3 ori, fibre și fire artificiale și sintetice de 1,5 ori, îngrășăminte chimice de 1,4 ori, cauciuc sintetic de 1,5 ori, anvelope ATA de 1,35 ori ș.a.

În perioada 1976—1980, industria chimică a fost orientată consecvent spre o structură modernă a producției, cu precădere în sectorul care asigură valorificarea superioară cea mai ridicată a materiilor prime potrivit cerințelor progresului tehnico-științific contemporan. La finele anului 1980, structura producției industriei chimice, în comparație cu 1975, arăta astfel:

Structura producției globale pe ramuri de activități în anul 1980

	$\frac{1980}{1975}$ %
Producția globală M.I.Ch.	100,0
— industria petrolului	21,6
— industria chimică împreună cu industria săpunurilor și cosmeticelor	72,2
din care:	
— industria petrochimică	12,8
— industria construcții de mașini	6,2

Dinamica principalelor ramuri ale M.I.Ch. %

— prelucrarea țițeiului	127,6
— chimia	150,3
din care:	
— petrochimia	162,8
— construcția de mașini	324,0

După cum se vede, ritmul de creștere al petrochimiei a fost mai mare de 2 ori în raport cu cel al prelucrării țițeiului, ceea ce a condus la sporirea ponderii acesteia în producția ramurii cu efectele corespunzătoare în creșterea gradului de valorificare a resurselor și eficienței economice.

Pentru asigurarea unei eficiențe economice ridicate în ceea ce privește valorificarea țițeiului, a fost extinsă prelucrarea acestuia în produse petrochimice, care în anul 1980 au reprezentat 6,7%, urmînd ca în viitor creșterile să fie mai mari, ajungînd în 1985 la circa 16,6%, prin piroliza etanului, propanului, butanului, benzinei și petrolului, în vederea producerii în principal de polimeri, cauciucuri sintetice, fibre și fire sintetice ș.a.

Dezvoltarea industriei petrochimice din țara noastră este ilustrată și de cantitatea de produse petroliere destinate chimizării și de ponderea pe care acestea o dețin față de total petrol prelucrat (tabelul 1).

Pentru a se putea asigura chimizarea petrolului, rafinăriile existente au fost mărite și dotate cu instalații moderne de prelucrare, ca instalații de reformare catalitică și hidrofinare a benzinei și motorinei de absorbție și fracționare gaze etc. care pe lîngă obținerea de benzină cu cifră octanică ridicată furnizează și materii prime pentru petrochimie.

Tabelul 1

Evoluția procentuală a produselor din petrol destinate chimizării

	U.M.	1969	1965	1970	1975	1980	1985
Cantități destinate chimizării	%	0,4	3,3	6,4	7,2	6,7	16,6

Tabelul 2

Producția principalelor produse chimice românești kg/loc comparativ cu: S.U.A., Franța, R.F.G., Japonia, R.D.G.

	S.U.A.	Franța	R.F.G.	Japonia	R.D.G.	România	
	1979	1979	1979	1979	1979	1979	1980
1. Amoniac	74,6	38,2 *	32,9 *	24,4	78,4	128,6	123,0
2. Acid sulfuric	166,1	92,7	79	58	56,9	93,9	63,7
3. Sodă caustică	55,8	25,0	53,0	27,7	32,7	31,2	31,9
4. Etilenă	60,1	43,2	58,2	41,3	. . .	11,0	12,0
5. Produse macromoleculare de bază	—	—	121,6	—	46,5	23,4	26,1
6. PVC	12,7	14,6	—	13,8	17,8	7,7	9,3
7. Fire și fibre sintetice	15,8	4,2	12,4	11,8	8,3	6,1	6,3
8. Cauciuc sintetic	11,5	10,1	6,8	8,9 *	9,3	6,7	6,8
9. Anvelope-buc/loc.	1,022	0,897	0,618	0,923	0,411	0,210	0,229
10. Detergenți	—	15,2	14,0	—	24,5	4,39	4,44

* 1978

În perioada 1976—1980, capacitatea Combinatului petrochimic-Brazi crește prin construirea unor noi obiective, pe bază de cercetare și proiectare românească, cum sînt instalațiile de separare a izoprenului din benzine de piroliză, de obținere a cauciucului 1,4-*cis*-poliizoprenic, a cauciucului 1,4-*cis*-polibutadienic, alchilfenolilor, a unei noi instalații de fenol, acetonă tehnică.

Cincinalul trecut a constituit o nouă etapă de dezvoltare a Combinatului petrochimic-Pitești prin construirea instalațiilor de *n*-parafine, pentru obținerea prin biosinteză a drojdiilor bogate în proteine sintetice, de monomeri, de acroleină, acid acrilic, metionină, metil- și etil-mercaptan, dimetilsulfură, de izomerizare a metaxilenului și de separare a ortoxilenului și a paraxilenului, de separare a fracțiunii C_5, materie primă pentru fabricarea cauciucului 1,4-*cis*-poli (izoprenic).

În anul 1976 a luat ființă — ca urmare a dezvoltării profilului de producție a Întreprinderii chimice „Solventul", Combinatul petrochimic „Solventul" Timișoara, unde au fost realizate instalații pentru obținerea polietilenei de joasă presiune, a anhidridei ftalice, a alcoolilor, oxo etc.

La Combinatul petrochimic-Teleajen s-au construit, de asemenea, instalații moderne de piroliză, de separare a *n*-parafinelor, de cocsare, de separare a benzenului și a etilbenzenului, de polietilenă de joasă presiune, de hidrofinare a benzinei, de alchilare etc.

În 1980 a fost pusă în funcțiune rafinăria din cadrul Combinatului petrochimic-Midia, pe țărmul Mării Negre.

În afară de instalațiile existente în cadrul unităților componente din Centrala industrială de rafinării și petrochimie-Ploiești, s-au construit instalații petrochimice și în cadrul altor centrale. Astfel, la Combinatul chimic-Rîmnicu Vîlcea s-au construit noi instalații pentru obținerea oxidului de propenă, metilcloroformului, clorurii de etil, pesticidelor.

Majoritatea instalațiilor de prelucrare a petrolului și din petrochimie sînt realizate în țară pe bază de cercetare și proiectare românească, ele fiind oferite și la export.

Se poate aprecia că în cincinalul 1976—1980 s-a încheiat o etapă importantă a procesului de industrializare socialistă a țării, perioadă în care România s-a apropiat, din punct de vedere cantitativ (iar la unele produse industriale importante chiar depășește) de producția pe locuitor a țărilor dezvoltate din punct de vedere economic (tabelul 2).

Înscriind dezvoltarea în continuare a industriei chimice în dezvoltarea accelerată a industriei românești, întreaga activitate de elaborare și fundamentare a planului cincinal 1981—1985, s-a desfășurat sub conducerea și sprijinul direct al tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului care a dat indicații deosebit de prețioase cu privire la nivelurile, ritmurile și direcțiile principale ale dezvoltării industriei chimice în această etapă.

În ampla expunere la Congresul al II-lea al consiliilor oamenilor muncii, tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut o magistrală sinteză a principalelor direcții care caracterizează progresul nostru economico-social în perioada 1981—1985, precum și a sarcinilor fundamentale stabilite pentru fiecare sector și domeniu de activitate în scopul înfăptuirii obiectivului strategic de trecere a României de la stadiul de țară în curs de dezvoltare la stadiul de țară cu nivel mediu de dezvoltare.

Caracteristica generală a actualului plan cincinal o constituie trecerea la o dezvoltare intensivă realizarea unei noi calități a muncii și a vieții prin aplicarea largă în producție a cuceririlor revoluției tehnico-științifice, creșterea continuă a calificării oamenilor muncii, astfel încît să se asigure ridicarea continuă a nivelului tehnic și calitativ al potențialului productiv și valorificarea superioară a materiilor prime și materialelor.

Dezvoltarea în continuare a industriei chimice ridică o serie de probleme legate tocmai de perfecționarea structurii industriei, ca una dintre soluțiile și pentru intensificarea producției acestei ramuri și obținerea produselor de care are nevoie țara, cu consum specific redus de materii prime și de energie prin introducerea unor tehnologii capabile să permită reducerea normelor de consum, cu precădere la produsele energo-intensive, prin recircularea resurselor refolosibile, în general prin mai buna gospodărire a resurselor materiale.

Strategia industrializării în cincinalul 1981—1985 include cerințele trecerii la o nouă calitate în întreaga dezvoltare economico-socială a țării, ale reproducției lărgite intensive.

În noua etapă, esența industrializării socialiste a țării constă în realizarea unui procent de creștere a producției industriale și a venitului național, cu consumuri materiale și energetice cît mai mici.

Față de ritmul mediu anual care se va realiza în unitățile Ministerului Industriei Chimice, în cincinalul 1981—1985, de 11,8%, subramurile care asigură valorificarea superioară a materiilor prime, vor avea o dezvoltare deosebită, și anume: dinamica producției fizice în 1985 față de 1980 va fi de 211% la produse macromoleculare și rășini sintetice; 208% la cauciuc sintetic; 293% la medicamente; 296% la cosmetice; 329% la detergenți; 220% la fire și fibre chimice; 241% la pesticide. Principalii indicatori, față de realizările anului 1980 se prezintă astfel: producție netă 207,9%, producția marfă 174,4%, productivitatea muncii 169,5%, export total 151,5%.

Pentru îndeplinirea acestor obiective o atenție deosebită se acordă restrîngerii continue a utilizării țițeiului și gazelor în procesele de ardere. Obiectivul esențial în domeniul hidrocarburilor este utilizarea acestora în cît mai mare măsură ca materie primă pentru industria chimică.

Deși cantitățile de țiței supuse prelucrării vor fi mai reduse în raport cu 1980, fiind limitate la 25 mil. tone anual, extinderea valorificării superioare a țițeiului, reflectată în scăderea ponderii păcurii și dublarea producției destinate industriei petrochi-

mice, va asigura utilizarea capacităţilor de piroliză şi a instalaţiilor de prelucrare avansată existente sau prevăzute a se realiza în actualul cincinal. Se vor introduce noi instalaţii de prelucrare secundară şi de valorificare superioară a ţiţeiului supus prelucrării (hidrocracarea catalitică a motorinei, izomerizarea metaxilenilor, hidrofinarea benzinei, reformarea catalitică şi cocsării).

Pentru îmbunătăţirea calităţii uleiurilor s-a prevăzut modernizarea instalaţiei producătoare de la Teleajen şi Cîmpina, iar pentru obţinerea uleiurilor pentru prelucrarea metalelor s-a prevăzut o instalaţie la Rafinăria-Vega.

La produsele macromoleculare a fost îmbunătăţită structura sortimentală, în vederea obţinerii unor noi produse cu valoare ridicată (polietilenă înalt stabilizată, polietilenă semiconductoare, polietilenă clorurată şi sulfoclorurată, copolimer etilen-vinilacetat, polipropilenă armată şi ignifugată) ş.a.

Prin creşterea valorificării ţiţeiului în rafinării, ca urmare a introducerii instalaţiilor de cocsare şi prin recuperarea de gaze din rafinării, se asigură materii prime pentru alimentarea instalaţiei de piroliză I — Piteşti. În acest fel se asigură materii prime pentru toate instalaţiile de fabricare a produselor macromoleculare. Se va mări exportul sub formă de polimeri şi prelucrate din polimeri, reprezentînd în principal granule electrotehnice, saci pentru exportul de îngrăşăminte, folii pentru agricultură, repere pentru industria construcţiilor de maşini şi industria uşoară etc.

În industria de îngrăşăminte chimice, mare consumatoare de energie, eforturile vor fi îndreptate spre modernizarea tehnologiilor şi obţinere de îngrăşăminte într-o structură adecvată condiţiilor pedoclimatice din ţara noastră. Totodată, industria chimică va trebui să producă o serie de materii prime şi materiale noi, pentru a susţine realizarea programelor din domeniul tehnicilor de vîrf.

De asemenea se prevede creşterea în anul 1985 a producţiei de medicamente; se are în vedere, în special, majorarea producţiei de vitamine, sulfamide, antibiotice, produse de uz veterinar. Producţia de medicamente se realizează prin dezvoltarea capacităţilor de la Uzinele de medicamente Bucureşti, Cluj, Iaşi.

Se va dezvolta sectorul de extracte din plante prin realizarea unor capacităţi mici în mai multe judeţe.

La produse cosmetice se va asigura creşterea exportului de creme originale cu extracte din plante şi gama Gerovital, diferite loţiuni, creme de ras, pastă de dinţi etc.

Se va mări producţia de detergenţi atît pentru export, cît şi pentru fondul pieţii prin realizarea a două unităţi noi.

Pe parcursul cincinalului se vor lua măsuri pentru diminuarea exportului de produse sodice. Prin prevederea unor instalaţii noi de bicarbonat de sodiu farmaceutic, silicat de sodiu etc. se asigură valorificarea superioară a produselor sodice diminuîndu-se corespunzător exportul de sodă calcinată. S-a prevăzut modernizarea instalaţiilor de electroliză pentru reducerea consumurilor energetice.

Au fost prevăzute, de asemenea, noi capacităţi şi sortimente de fire poliamidice care vor asigura integral necesităţile Ministerului Industriei Uşoare.

La articole tehnice din cauciuc, prin prevederea unor capacităţi noi de benzi de transport, curele trapezoidale, furtune de înaltă şi foarte înaltă presiune, la nivelul anului 1985 se va asigura integral necesarul intern şi se va majora exportul.

Pentru valorificarea uleiurilor uzate s-a prevăzut în planul de investiţii o nouă capacitate de regenerare a uleiurilor la Rîmnicu Sărat, astfel ca întreaga cantitate de uleiuri colectate să fie valorificată.

Pentru valorificarea în mod corespunzător a fosfogipsului, deşeu rezultat la fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor, s-a prevăzut o nouă instalaţie de sulfat de sodiu din fosfogips la Combinatul de îngrăşăminte chimice-Bacău.

★

La fundamentarea actualului cincinal pentru industria chimică au fost avute în vedere capacităţile de producţie existente şi noile obiective ce vor intra în funcţiune, posibilităţile de a se asigura resursele de materii prime, combustibili şi energie în condiţiile utilizării acestora cu o maximă eficienţă, îndeosebi prin dimensionarea strictă a normelor de consum, introducerea de tehnologii avansate şi modernizarea structurilor de producţie.

În acest scop au fost elaborate 28 programe speciale pe produse, grupe de produse, ramuri, subramuri şi activităţi ce cuprind măsurile tehnico-economice care trebuie luate pe toate treptele organizatorice.

O răspundere deosebită a revenit în această privinţă ministerului, care trebuie să asigure realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor de plan privind transpunerea neîntîrziată în viaţă a indicaţiilor date de secretarul general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, la cel de-al II-lea Congres al consiliilor oamenilor muncii. Centralele, combinatele, toate unităţile chimiei trebuie să-şi concentreze atenţia spre folosirea deplină a capacităţilor de producţie, încărcarea raţională a acestora şi funcţionarea lor neîntreruptă, cu randamente maxime, să asigure în fiecare întreprindere respectarea programelor de întreţinere şi reparare a utilajelor şi instalaţiilor, înlăturarea pierderilor determinate de întreruperi nejustificate.

În înfăptuirea programului de investiţii vom pune pe primul plan al activităţii noastre crearea condiţiilor în vederea intrării în funcţiune, la termenele planificate, a noilor capacităţi de producţie acordînd prioritate lucrărilor de investiţii care duc la înlăturarea locurilor înguste, îmbunătăţirea tehnologiilor, atragerea în circuitul economic a noi materii prime şi materiale, valorificarea superioară a resurselor, ridicarea calităţii produselor.

În concordanţă cu cerinţele modernizării producţiei şi sporirii eficienţei acesteia, ministerul a luat măsurile necesare pentru ca centralele şi întreprin-

derile, întregul personal muncitor să acționeze permanent în scopul perfecționării tehnologiilor de fabricație, a proiectării și reproiectării produselor, pe seama cărora am prevăzut să asigurăm accelerarea creșterii productivității muncii și accentuarea reducerii consumurilor de materii prime, combustibili și energie.

★

Activitatea de cercetare științifică se desfășoară la Institutul central de chimie, sub conducerea și îndrumarea permanentă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu ilustru savant și om politic, concentrînd, în noi și eficiente structuri organizatorice, numeroasele forțe din unitățile de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare și din învățămîntul superior, realizînd un sistem integrat, care abordează obiective de înalt interes pentru economia națională, pe care le soluționează la nivelul impus de cerințele mereu crescînde ale progresului tehnic contemporan, asigurînd cu operativitate aplicarea lor în sfera producției.

Înalta competență și autoritate științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu au imprimat cercetării în chimie un nivel superior cu un profund caracter novator, modern, ceea ce a asigurat elaborarea unor procese tehnologice de înaltă tehnicitate, competitive pe plan mondial.

Eforturile mari depuse pentru organizarea și dezvoltarea sectorului de cercetare și proiectare, îndrumările directe și atenția deosebită de care a beneficiat acest sector din partea conducerii de partid și de stat au făcut posibil ca astăzi cea mai mare parte din producția industriei chimice să fie obținută în instalațiile realizate pe baza cercetărilor și proiectelor elaborate în țară, îndeosebi în domeniile: materiale plastice, cauciucuri sintetice, îngrășăminte, pesticide, medicamente, detergenți, coloranți, produse clorosodice, domenii hotărîtoare pentru asigurarea progresului material și tehnic în producția industrială și agricolă.

S-au depus eforturi susținute în direcția elaborării de tehnologii și documentații de proiectare în concordanță cu exigențele progresului tehnico-științific contemporan.

Activitatea de cercetare a fost orientată în următoarele direcții principale: asigurarea cu tehnologii proprii competitive pe plan mondial, necesare dezvoltării în ritm accelerat a industriei chimice, conform prevederilor planurilor de investiții și crearea rezervei de tehnologii pentru dezvoltările viitoare, reducerea importului de produse chimice și creșterea exportului, modernizarea tehnologiilor existente, în vederea reducerii consumurilor de materii prime și energie; valorificarea superioară a resurselor de materii prime (petrol, gaz metan, sare etc.) valorificarea subproduselor și a deșeurilor.

Evoluția progresului științific al ramurii arată, de asemenea, aportul cercetării științifice proprii.

Exprimînd acest progres prin gradul de înnoire a producției, prin introducerea în fabricație a produselor și tehnologiilor noi și modernizate, creșterea a fost de la 7,4% în anul 1976 la 30% în 1980. Au fost finalizate cercetările pentru 462 tehnologii; pe baza cercetărilor ICECHIM au fost obținute în acești ani 350 produse noi și au fost puse în funcțiune 26 instalații industriale noi realizate pe baza cercetării proprii.

S-au asigurat tehnologii pentru monomeri și pentru produsele de bază ale petrochimiei. S-a realizat copolimerul etilenă—propilenă, cauciuc ce s-a impus pe plan mondial datorită multiplelor sale posibilități de utilizare.

S-a realizat sinteza bisfenolului din fenol și acetonă. În domeniul îngrășămintelor chimice au fost efectuate lucrări pentru obținerea de noi sortimente, ca: organominerale, îngrășăminte foliere. S-au realizat, de asemenea, noi tipuri de erbicide, fungicide, noi tipuri de fibre chimice lărgindu-se gama de sortimente, noi medicamente de uz uman și veterinar și produse cosmetice, noi detergenți biodegradabili de uz casnic și industrial, catalizatori de diverse tipuri, lacuri, vopsele și rășini sintetice, substanțe chimice de înaltă puritate.

Prin integrarea activității de inginerie tehnologică și proiectare în cadrul Institutului central de chimie s-a îmbunătățit colaborarea cu sectorul de cercetare, unele măsuri organizatorice luate în ultima perioadă urmînd să consolideze și să dezvolte această colaborare necesară încă din faza de fundamentare a obiectivelor de cercetare. Ca urmare s-a reușit o promovare accentuată a concepției proprii în cercetare și proiectare.

Ca rezultat al valorificării și promovării concepției proprii de cercetare și proiectare s-au realizat o serie de obiective industriale în străinătate prin livrări complexe, ca, de exemplu: rafinăriile de la Banias — Siria, Zarqa — Iordania, Anatolia — Turcia, Complexul TSP acid sulfuric — acid fosforic de la Homs — Siria.

În această perioadă s-a încheiat prima etapă de tipizare a produselor chimice, urmărind în special, înlocuirea produselor necompetitive, realizate cu consumuri ridicate de energie, valorificarea superioară a bazei de materii prime indigene și eliminarea importurilor. Ca rezultat al eforturilor depuse de specialiștii din unitățile de cercetare, proiectare și producție din această ramură de bază a economiei naționale, acțiunea de tipizare s-a soldat, pînă în prezent, cu o reducere a sortotipodimensiunilor cu 69% ajungîndu-se la 2466 produse de bază tipizate. La nivelul anului 1981, producția tipizată în industria chimică reprezintă 93%.

Sarcinile de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1985

Importanța deosebită ce se acordă cercetării științifice în România se poate vedea prin faptul că la Congresul al XII-lea al partidului s-a adoptat pentru prima oară în istorie un program-directivă al cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerea progresului tehnic, iar în luna iunie 1981, la al II-lea Congres al consiliilor oamenilor muncii, s-a adoptat: "Programul cu privire la

introducerea cuceririlor revoluției tehnico-științifice în toate ramurile economiei și intensificarea progresului tehnic, modernizarea și înnoirea producției în cincinalul 1981—1985".

Acest program are ca scop transpunerea în viață a concepției tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, potrivit căreia cercetarea, ingineria și proiectarea trebuie să susțină efectiv indicatorii cantitativi și calitativi ai planului național unic de dezvoltare a economiei naționale, de progres și bunăstare a poporului nostru.

Programul elaborat pe perioada 1981—1985 sub conducerea și cu participarea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu conține obiective importante privind cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică și introducerea progresului tehnic și în industria chimică.

După cum s-a constatat se prevede în acest Program accentuarea puternică a introducerii hotărîte în producție a produselor și tehnologiilor noi în domeniile de vîrf ale tehnicii ca chimie fină, catalizatorii de mare eficiență, tehnologiile cu consumuri reduse de energie și materiale cu randamente mai ridicate.

Pentru a răspunde mai bine sarcinilor ce revin cercetării științifice în perioada 1981—1985, planurile de cercetare au fost astfel orientate, încît să corespundă domeniilor celor mai importante ale economiei naționale, pentru a căror dezvoltare au fost întocmite programe speciale. Menționăm folosirea mai eficientă a componenților din țiței, perfecționarea proceselor catalitice, realizarea de noi elastomeri, tehnopolimeri, fibre și fire chimice, coloranți și pigmenți organici, cercetările în domeniul surselor noi de energie și altele.

Este în atenția cercetării, în mod deosebit perfecționarea tehnologiilor existente, reducerea continuă a consumurilor de energie, materii prime și materiale, valorificarea subproduselor și eliminarea importului de produse chimice.

Se va urmări realizarea de tehnologii pentru fabricarea unor produse cu grad înalt de prelucrare și cu o mare valoare de întrebuințare; obținerea unei eficiențe economice cît mai ridicate, prin promovarea celor mai moderne tehnologii.

O problemă de mare însemnătate și actualitate, care se reflectă, de asemenea în mod corespunzător în preocupările Institutului central de chimie o constituie obținerea de noi surse de energie.

Se vor efectua, de asemenea, cercetări cu caracter fundamental, în scopul elaborării de soluții științifice și tehnice originale prin care să se asigure modernizarea continuă a proceselor tehnologice și realizarea de produse cu caracteristici tehnico-funcționale noi.

Lista obiectivelor de cercetare științifică, dezvoltarea tehnologică și introducerea progresului tehnic propuse a fi nominalizate în planul național unic pe perioada 1981—1985 cuprinde un număr de 278 obiective, din care 22 au caracter fundamental orientat.

O pondere însemnată în activitatea de cercetare și proiectare o dețin obiectivele privind asimilarea produselor din import rezultate din programele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și Ministerului Industriei Chimice, precum și din acțiunile de tipizare pe economie a produselor chimice. Se regăsesc în planul de cercetare obiectivele rezultate din programele pentru energie, catalizatori, microelectronică, electronică și electrotehnică, valorificarea zăcămintelor cu conținut redus de substanțe utile, aeronautică, coloranți, auxiliari textili și altele.

Pentru realizarea integrală și la termenele stabilite a sarcinilor complexe care revin industriei chimice în cincinalul 1981—1985 oamenii muncii din chimie își exprimă angajamentul unanim de a-și intensifica eforturile de a acționa cu spirit de răspundere pentru înfăptuirea neabătută a hotărîrilor Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român.

* * *

MIHAIL FLORESCU

Revoluția în chimie

D.C. 54 : 66 (09)

A survey on the historic epochs of the development of chemistry and chemical industry is presented giving an appreciation of the periodicity based on the correlation between the historic and scientific factors. The paper deals with the evolution, the influencing factors and the achievements of each historic epoch. The contributions of the Romanian scientists by means of their inventions, scientific works and orientation of the speciality education in the course of chemistry development are mentioned. In connection with the development of the chemical industry it is critically examined the structure of the raw material basis mentioning the orientation towards synthetic materials to substitute the traditional ones. The prognosis of the development of industrial sub-branches — in the spirit of the party documents — will be fulfilled in the same revolutionary spirit like the achievements obtained until now, insisting on the manufacture of new products especially from the polymer class and on the extention of the application fields of the existing products.

Д.К. 54: 66 (09)

В статьи делается анализ исторических эпох развития химии и химической промышленности и выдвигаются соображения по этапизации на основе определенных корреляций между историческими и научными факторами. Работа описывает эволюцию, влияющие факторы и достижения каждой исторической эпоки в отдельности. Представлен вклад румынских ученных в развитие химии, отражающийся в изобретениях, научных работах и ориентации специального обпазованния. В связи с развитием химической промышленности критически анализируется структура основного сырья подчеркиваясь ориентация к синтетическим материалам, как к заменителям традиционных материалов. Прогноз развития подотраслей промышленности — в духе партийных документов — будет осуществлен в таком же революционном духе, как и предыдущие достижения. Особое внимание будет уделяться производству новых материалов, прежде всего из группы полимеров, и расширению области применения существующих материалов.

1. Chimia în antichitate și evul mediu

Oamenii au realizat procese de natură chimică de la primele forme ale civilizației. În chimia milenară se cunoaște folosirea plantelor medicinale în vindecarea bolilor, tradiție care s-a prelungit pînă în zilele noastre în formele cele mai moderne. Egiptul antic a cunoscut, de asemenea, produse cu care se făceau celebrele unsori cu care se îmbălsămau faraonii. Chimia, ca știință, apare în Grecia antică, în secolul 3 î.e.n., transmisă de grecii din Alexandria.

A fost numită *Chemicia* după *Chemie*, numele vechi al Egiptului, sau după denumirea greacă *Chymie*, care înseamnă tehnica de topire a metalelor [9].

Mai tîrziu, cînd arabii au preluat această moștenire, au adăugat cuvîntului prefixul *al* specific limbii arabe, și astfel a apărut perioada cunoscută ca *alchimie*.

Această subîmpărțire de natură istorică nu este valabilă ca subdiviziune în știință. După cum revoluția coperniciană în astronomie sau revoluția newtoniană în fizică reprezintă etape de dezvoltare istorică, tot astfel și chimia a cunoscut etapele de dezvoltare istorică ale unei științe unitare. După cum, însă, astrologia nu a rămas o diviziune a astronomiei, tot așa alchimia nu poate rămîne o diviziune a chimiei, cu atît mai mult cu cît în momentul apariției ei în Grecia antică a purtat denumirea de chimie.

MIHAIL FLORESCU, ministru secretar de stat, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie — București.

Alchimia a fost practicată în perioada culturii arabe și continuată în evul mediu european.

Această perioadă foarte bogată în descoperiri importante în chimie a rămas din păcate și pînă azi o epocă despre care se spune că preocuparea principală a oamenilor de știință a constat în transmutarea metalelor în aur — ceea ce a fost mai degrabă o preocupare a marilor feudali — și în descoperirea unui medicament universal, care să lecuiască orice boală și care a fost numit *piatra filozofală* sau *elixirul vieții*.

Este de datoria oamenilor de știință care se ocupă de istoria chimiei să procedeze la demistificarea acelor epoci, înlăturînd elementele fantastice care astăzi ar fi de domeniul romanului de ficțiune științifică. Este necesar, în primul rînd, să se renunțe la diviziunea în alchimie și chimie. Din punct de vedere istoric chimia este unitară, de la apariția ei ca știință, pînă la revoluția în chimie și perioada care a urmat. Periodizarea dezvoltării științelor, deci și a chimiei, urmează în mod științific periodizarea dezvoltării sociale.

Dezvoltarea chimiei în epoca medievală ține de nivelul general al dezvoltării științelor în această perioadă, care a suferit opresiunea clericală. Cu toate acestea, în chimie se realizează în această epocă mari descoperiri, îndeosebi în industria ceramicii, a sticlei, a porțelanului, în extracția și prelucrarea metalelor, precum și în cunoașterea fenomenelor naturale.

Friederich Engels, în „*Dialectica naturii*", consideră că *ştiintele moderne ale naturii* îşi au începuturile în acea *epocă măreaţă* a Renaşterii: „A fost cea mai mare revoluţie pe care a cunoscut-o pămîntul pînă atunci. Ştiinţele naturii, care se dezvoltau şi ele în atmosfera acestei revoluţii, erau profund revoluţionare, mergeau mînă în mînă cu filozofia modernă născîndă a marilor italieni, dîndu-şi tributul lor de martiri pe ruguri şi în temniţe" [7].

Renaşterea italiană, care a reprezentat prima mare revoluţie în domeniul social, a revoluţionat şi domeniul ştiinţelor şi artelor. În această epocă apar marile descoperiri, în primul rînd, revoluţia din astronomie, prin Copernic, revoluţia în fizică — mecanică şi optică —, prin Galilei, Newton, Huygens, revoluţia în matematică, prin Newton, Descartes şi Leibnitz.

În această epocă apare primul tratat de tehnologie chimică al lui Vannoccia Biringuccio (1480—1538). Se dezvoltă tehnica minieră şi cea a turnătoriilor, în vederea obţinerii metalelor. Pentru nevoile militare apar tratatele de pirotehnie. În Germania, Agricola (1494—1551), care a făcut studii de medicină în universităţile italiene, este considerat fondatorul mineralogiei ştiinţifice. Palissy, în Franţa, publică tratatul *L'art de terre et des terres d'argile*, punînd bazele producţiei ceramice şi a faianţei. În 1450 Guttenberg inventează tiparul. În 1492 Cristofor Columb descoperă America. Renaşterea italiană desfăşoară forţele sale revoluţionare.

În această epocă, în Germania, se naşte un om remarcabil, Paracelsus, medic şi chimist. Paracelsus, în 1528, foloseşte cuvîntul „*chemy*" înlocuind expresia de *alchemy* moştenită în Europa de la arabi. Paracelsus consideră că sarcina principală a chimiei este de a prepara produse care să fie utilizate împotriva bolilor. Aceste preocupări au format obiectul iatrochimiei, fondată de Paracelsus. Orientarea chimiei către producţia de medicamente urma o tradiţie foarte veche. În antichitatea chineză, indiană, babiloniană, egipteană, geto-dacă, greacă, romană şi arabă se utilizau larg plantele medicinale pentru vindecarea bolilor. Deşi metodă empirică, aceasta a adus mari foloase omenirii.

Folosirea plantelor medicinale în scopuri terapeutice are o mare tradiţie şi în ţara noastră. Prof. dr. doc. D. Gr. Constantinescu şi farm. dr. Elena Haţieganu, într-o valoroasă lucrare în care fac o prezentare a proprietăţilor terapeutice şi a modului de folosire a plantelor medicinale, fac la început un scurt istoric al tradiţiilor în utilizarea lor pe teritoriul ţării noastre. Herodot, prezentînd pe geto-daci, cu 500 de ani înaintea erei noastre, scrie că aceştia aveau cunoştinţe în ceea ce priveşte utilizarea plantelor medicinale. Medicul grec Dioscoride, din perioada lui Nero, arată în lucrarea sa „De materia medica" că pe teritoriul Daciei se foloseau pe scară largă plantele medicinale pentru tămăduirea bolilor. În 1578 apare la Cluj prima carte despre plante medicinale „Herbarium"; în 1652 apare „Pravila lui Matei Basarab", tipărită la Tîrgovişte, în care se stabilesc sarcinile vracilor de a cerceta ierburile care pot fi utilizate pentru vindecare, iar la 1694 în „Lexiconul slavo-român" sînt multe recomandări privind utilizarea unor plante medicinale. În 1794 apare la Sibiu, în „Siebenbürgische Quartalschrift", o listă a plantelor medicinale din Transilvania, în limba română şi în mai multe limbi. La începutul secolului al XIX-lea, Samuel Vulcan elaborează „Tractatul spre vindecarea morburilor poporului de la tiera", din care rezultă şi utilizarea largă a plantelor medicinale în combaterea maladiilor [10]. Această îndelungată tradiţie din ţara noastră a fost continuată pînă în zilele noastre cînd s-au pus bazele moderne ale culturii plantelor medicinale şi extracţiei principiilor active în scopuri farmaceutice şi cosmetice.

În secolul XVII, Glauber (1604—1670) este fondatorul industriei chimice. Preocupările din domeniul chimiei minerale au avut drept rezultat prepararea unui număr mare de acizi minerali, iar sulfatul de sodiu fabricat de el poartă şi azi numele de „sarea lui Glauber". El realizează numeroase produse chimice organice, extrage principiile active din plantele medicinale.

O eră nouă în acest domeniu s-a deschis odată cu descoperirile lui Robert Boyle (1627—1691), care a expus pentru prima dată teoria *corpusculară*, ce a stat la baza concepţiilor sale asupra naturii elementelor chimice. R. Boyle a formulat prima definiţie fundamentală a noţiunii de element chimic, ca limită de descompunere a substanţei în părţi componente [11]. Concepţia lui Boyle despre elementele chimice pune bazele ştiinţifice ale unor mari descoperiri care vor urma; în special stă la baza teoriei atomice din epoca modernă. Boyle a efectuat în acelaşi timp un număr mare de experienţe în domeniul chimiei, îndeosebi al chimiei farmaceutice şi al metalelor. El este fondatorul chimiei analitice.

Engels, în „Dialectica naturii", examinînd dezvoltarea succesivă a ştiinţelor naturii arată că în prima revoluţie din ştiinţă, în epoca renascentistă „fizica se separă definitiv de chimie", iar Boyle face din chimie o ştiinţă [7].

Această epocă s-a încheiat cu teoria flogisticului elaborată de Stahl (1660—1734), care este în fond o teorie a combustiei, dar care nu a avut o bază ştiinţifică. John Read scrie că: „Eroarea fundamentală a flogisticienilor constă în confundarea proprietăţii de combustibilitate cu o substanţă materială imaginară" [12]. Pentru a explica afinitatea chimică Stahl a introdus un element imaginar, flogisticul, care intervine în toate reacţiile de natură chimică. Teoria flogisticului a fost acceptată de savanţii vremii. Kant scria în „Critica raţiunii pure": „Teoria flogisticului a lui Stahl a fost o revelaţie pentru toţi savanţii", de scurtă durată, am adăuga noi. Laboratoarele de chimie s-au răspîndit în toată Europa şi noile descoperiri aveau să răstoarne teoria flogisticului de pe piedestalul pe care a fost urcată de filozofi.

2. Revoluţia în chimie

Descoperirea elementelor chimice a creat condiţiile ştiinţifice pentru reluarea teoriei atomice antice, plecînd de la altă bază a cunoaşterii materiei şi de la descoperirea legilor care guvernează fenomenele naturale. Dalton expune în 1803 teoria atomică a elementelor chimice şi o face publică în lucrarea

„A new system of chemical philosophy" („Un nou sistem al filozofiei chimice"), publicată în 1808—1810.

În esență, noua teorie pleacă de la concepția că toate corpurile sînt formate din atomi legați între ei prin forțe de atracție reciprocă. Dalton a alcătuit primul tabel de greutăți atomice și a descoperit că atomii se combină în proporții multiple. Importanța teoriei atomice elaborată de Dalton a fost considerată de Engels ca momentul declanșării revoluției în chimie.

Epoca premergătoare revoluției în chimie trebuie considerată aceea în care au început lucrările de cercetare în scopul descoperirii elementelor care intră în compoziția substanțelor și a corpurilor.

În antichitatea greacă a predominat concepția lui Aristotel, potrivit căreia toate corpurile sînt formate din patru elemente, și anume; apa, pămîntul, aerul și focul, iar ca fenomene corespunzătoare erau umiditatea, frigul, căldura și uscatul. Teoria elementelor aristoteliene a dominat secole, pînă cînd, în secolul al XIII-lea, Roger Bacon elaborează teoria celor „două principii fundamentale" sulf—mercur, care se regăsesc în toate corpurile. Paracelsus, în secolul al XVI-lea, a elaborat teoria „tria prima", care extinde caracteristicile principale ale corpurilor la trei elemente fundamentale, adăugînd și sarea la mercur și sulf: „Mercurul este spiritul, sulful este sufletul și sarea este corpul", considera savantul german [12] sub influența dominantă a clericalismului.

Primul om de știință care a formulat definiția fundamentală a noțiunii de element chimic a fost Robert Boyle, care considera că: „Prin elemente eu înțeleg anumite corpuri primare sau simple care nu pot fi descompuse și care prin compoziția lor dau alte corpuri". Robert Boyle a fost primul care a elaborat teoria corpusculară a elementelor, pe care o dezvoltă în cartea: „Originea formelor și a calităților conform filozofiei corpusculare" (1666).

Va trece aproape un secol de la elaborarea acestei teorii pînă cînd va fi descoperit primul element chimic, considerat ca atare. În 1766, Cavendish identifică hidrogenul ca un component al apei. În 1772, Priestley și Scheele descoperă oxigenul. În 1881, Lavoisier arată că aerul este compus din oxigen și azot și elaborează pe această bază teoria oxidării, care a dat lovitura de grație teoriei flogisticului.

Referindu-se la această epocă, cînd științele experimentale s-au concentrat asupra analizei structurii materiei și a forțelor responsabile de aceste structuri, Werner Heisenberg scrie în lucrarea sa „Fizica și filozofia": „Din primele zile ale științelor experimentale moderne, această problemă a făcut obiectul chimiei și această tentativă a dus îndeajuns de repede la conceptul de element chimic, și numim element acea substanță care nu poate fi desfăcută sau dezintegrată de un oarecare mijloc de care dispune chimistul: fierberea, combustia, dizolvarea, amestecul cu alte substanțe etc." [13]. Introducerea conceptului de element chimic a fost prima mare etapă spre înțelegerea structurii materiei, prima mare etapă a revoluției în chimie.

Werner Heisenberg consideră că acesta a fost primul pas important spre realizarea științifică modernă a chimiei, și prin aceasta s-a pregătit saltul revoluționar care se va realiza cu pasul următor și care a fost descoperirea conservării masei în procesele chimice de către Lavoisier. Werner Heisenberg scrie: „Această descoperire a fost aceea care dădea o interpretare semnificativă noțiunii de materie; independent de proprietățile sale chimice materia poate fi măsurată prin masa sa" [13].

Răsturnarea teoriei flogisticului a fost realizată de lucrările lui Lavoisier care a arătat în ce constă procesul de combustie și îndeosebi rolul oxigenului, component al atmosferei. Experiențele lui Lavoisier arătau că în procesul de ardere se consumă un compus gazos al atmosferei, pe care l-a numit oxigen. El consideră că aceasta stă la baza proceselor de combustie. În 1783, Lavoisier publică lucrarea: „Reflexions sur le phlogiestique" prin care arată lipsa de consistență științifică a teoriei flogisticului.

În 1787, el prezintă în colaborare cu alți chimiști ai epocii „La nouvelle nomenclature chimique", lucrare de bază în chimia modernă, care stabilește un limbaj științific: „sînt cuvintele care păstrează ideile și le transmite; rezultă că nu se poate perfecționa limbajul fără a perfecționa știința, nici știința fără limbaj; și cît de sigure ar fi faptele, cît de juste ar fi fost ideile care le-ar fi născut, acestea n-ar transmite decît impresii false, dacă n-ar avea expresii exacte pentru a le reda" [14]. În 1788, Lavoisier publică lucrările despre fermentația alcoolică și experiențele care i-au permis enunțarea faimoasei legi a conservării materiei: „Rien ne se crée, ni dans les operations de l'art, ni dans celles de la nature". Chimia a căpătat prin această genială descoperire o solidă bază științifică. În lucrarea „Traité élémentaire de chimie" publicată în 1789 Lavoisier prezintă o sinteză a experiențelor și concluziilor sale teoretice.

Nu se poate încheia acest capitol fără a nu semnala faptul că legea conservării materiei și a mișcării a fost descoperită de Lomonosov în 1748, dar din păcate a rămas necunoscută pînă cînd un alt chimist rus, Beketov, în 1860, inițiază la Universitatea din Harkov un curs de chimie fizică inspirîndu-se din lucrările lui Lomonosov. Acesta, într-o scrisoare adresată lui Euler, în 1748, spunea: „Toate schimbările care se petrec în natură sînt în așa fel, încît atît cît se ia de la un corp se adaugă altuia". Lomonosov explică descoperirea sa astfel: „Această lege universală a naturii cuprinde și regulile mișcării, deoarece un corp care mișcă prin forța sa un alt corp pierde atîta mișcare cîtă trasmite celuilalt, care o capătă de la el" [15]. Merită subliniat faptul că aceasta este o lege universală a naturii, legea conservării materiei și mișcării, cu caracter mult mai larg decît legea conservării maselor.

Încercînd o sinteză a marilor descoperiri din această epocă, se poate conclude că revoluția în chimie a început cu Bacon și Lomonosov și a continuat cu marile descoperiri ale lui Lavoisier, care au pus o solidă bază științifică, și cu o nouă interpretare a teoriei atomice de către Dalton.

La sfîrșitul secolului al XVII-lea și începutul secolului al XVIII-lea chimia avea deja o bază teoretică, științifică.

3. Teoria atomică a elementelor chimice

Descoperirea unor elemente chimice încă în a doua parte a secolului al XVIII-lea a adus în actualitate teoria atomică a materiei din antichitatea greacă. Descoperirea elementelor chimice a revoluționat concepția despre materie, substanțe și corpuri.

După marile descoperiri ale lui Lavoisier au apărut o serie de elaborări teoretice de foarte mare importanță. În 1799, Proust descoperă legea proporțiilor definite; în 1803, Dalton enunță primele elemente ale teoriei atomice și publică în 1808 teoria atomică a elementelor chimice.

În 1806, Davy realizează procesul de electroliză a apei și conclude că apa este formată din hidrogen, care este atras de polul negativ, și oxigen, atras de polul pozitiv. În 1808, Gay-Lussac descoperă legea combinării elementelor în stare gazoasă, care în aceleași condiții reacționează după legi regulate.

În 1811, Avogadro descoperă legea care îi poartă numele și care a avut o deosebită influență în fundamentarea teoriei atomice și a chimiei moderne. Enunțarea modernă a acestei legi este astfel: „volume egale de diferite gaze, în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule". În 1814, Ampére demonstrează că legea lui Avogadro este în concordanță cu legile lui Boyle — Mariotte și a lui Gay-Lussac. A fost prima confirmare a valabilității legii lui Avogadro. Alte multe confirmări au urmat.

Așadar, în numai două decenii, 1790—1810, se descoperă un număr impresionant de legi ale teoriei materiei care au pus bazele chimiei moderne. În această perioadă au dispărut teorii care au durat milenii sau secole, cum este teoria milenară a elementelor a lui Aristotel, teoria elementelor a lui Bacon — Paracelsus, teoria flogisticului a lui Stahl și în prima parte a secolului dispare și teoria forțelor vitale. Teoria atomică din antichitatea greacă este reluată în formele moderne ale chimiei și fizicii. Știința pășea în epoca sa revoluționară răsturnînd concepții depășite și elaborînd teorii științifice valabile, confirmate de faptele observate și experimentări. Aceasta a făcut din știință o forță revoluționară în concepția științifică despre natură, precum și o forță nemijlocită în producția bunurilor materiale.

4. Teoria forțelor vitale

Una dintre teoriile cele mai răspîndite la începutul secolului al XIX-lea, susținută de un chimist care se bucura de o mare faimă, Berzelius, este teoria forțelor vitale. Se susținea că niciodată compușii chimici din organismul viu nu vor putea fi realizați pe căi sintetice, din elementele anorganice. *Teoria forțelor vitale — vis vitalis* — considera că toți compușii de natură organică nu pot fi realizați prin sinteza elementelor chimice, așa cum se întîmpla în domeniul anorganic. Pentru aceasta era necesară o intervenție din afara elementelor componente pentru a le grupa în componente de natură organică și această forță era *vis vitalis*, o forță supranaturală în accepțiunea clericalismului.

În 1828, Wöhler reușește sinteza ureei, prima sinteză de natură organică. Din produse anorganice, Wöhler a realizat un compus organic care este unul dintre cei mai importanți produși ai metabolismului animal. Wöhler declara: „Pot face ureea fără a avea nevoie de rinichi sau chiar de un animal, fie el om sau cîine". Pentru marea sa descoperire, G. Lockemann considera pe bună dreptate că: „Wöhler este fondatorul chimiei organice de sinteză" [9]. Diferența care se făcea între corpurile anorganice lumești și cele organice supralumești s-a prăbușit. Aceasta a răsturnat toate concepțiile epocii medievale și a deschis căi largi pentru chimia organică, care se va dovedi deosebit de fertilă. Această descoperire cu caracter larg revoluționar a influențat nu numai chimia dar și concepțiile filozofice care, folosind teoria forțelor vitaliste, introduceau în formarea vieții puterile supranaturale. Sinteza compușilor organici a cunoscut o foarte mare dezvoltare după 1850.

Werner Heisenberg, comentînd concepțiile din această perioadă, arată că: „mulți biologi proclamă că adăugînd concepțiile istorice și evoluția la ansamblul concepțiilor fizico-chimice ar fi de ajuns pentru a ne da seama de toate fenomenele biologice". Arătînd că aceste concepții corespund situației reale din natura guvernată de legile fizico-chimice, s-ar părea că nu există în mod categoric nici un „gol" prin care să se introducă „forța vitală" diferită de „forțele fizicii". W. Heisenberg consideră că: „Sînt suficiente conceptele din fizică și chimie pentru a descrie toate fenomenele. Legile legate de aceste concepții fiind, de asemenea, valabile" [13].

Cu această mare descoperire s-a încheiat epoca prăbușirii teoriilor neștiințifice din chimie. În mai puțin de 100 de ani au apărut teoriile care vor sta la baza științei moderne, de la teoria elementelor la teoria atomică. Aceste mari teorii în domeniul științelor naturii au influențat direct științele sociale, și concepțiile filozofice ale epocii au stat la baza elaborării concepției materialismului științific și a materialismului dialectic și istoric.

Aceste răsturnări revoluționare au avut loc ca urmare a unor polemici științifice foarte violente și a unor intervenții clericale distructive împotriva autorilor noilor teorii, care săpau la rădăcina concepțiilor fideiste.

5. Legea periodicității și clasificarea elementelor chimice

Descoperirea unui mare număr de elemente chimice a pus problema clasificării lor. Un număr important de oameni de știință au încercat să grupeze elementele chimice după anumite caracteristici specifice. Dintre acestea, clasificarea lui Lothar Mayer și îndeosebi clasificarea periodică a elementelor de către Mendeleev au constituit o cotitură în concepția științifică asupra teoriei elementelor chimice și au contribuit la afirmarea teoriei atomice.

În clasificarea elementelor chimice Lothar Mayer pleacă de la volumul atomic — raportul dintre masa atomică și densitate — și numărul atomic. Clasificarea lui Lothar Mayer a fost înlocuită de clasifi-

carea elaborată de Mendeleev, pe baza legii periodicității elementelor chimice. După mai mult de un secol, curba volumelor atomice a lui Lothar Mayer revine în actualitate, fiind importantă pentru considerațiile de valență și structuri cristaline [17].

Descoperirea legii periodicității elementelor chimice de către Mendeleev a avut drept consecință stabilirea relațiilor dintre greutatea atomică a elementelor și proprietățile lor fizice și chimice. De la publicarea tabelului de clasificare a elementelor chimice în 1869, cînd erau cunoscute numai 63 de elemente, pe baza legii periodicității pe care Mendeleev a formulat-o astfel: „proprietățile corpurilor simple, ca și forma și proprietățile compușilor elementelor, se află într-o dependență periodică de valorile greutăților atomice ale elementelor" [18], au fost descoperite toate elementele necunoscute, dar prevăzute în tabelul lui Mendeleev. Între anii 1875 și 1886 se descoperă galiul, scandiul și germaniul, cu proprietățile fizice și chimice previzionate de Mendeleev. La sfîrșitul secolului al XIX-lea au fost descoperite cele cinci gaze inerte; heliul, neonul, argonul, criptonul, xenonul. Pierre și Marie Curie descoperă în aceeași perioadă cele cinci elemente radioactive: radiul, poloniul, actiniul, protactiniul și radonul. Apoi s-au descoperit și pămînturile rare — lantanidele, circa 13 — între anii 1879 și 1907 [19].

Dar în afară de descoperirea elementelor necunoscute, legea periodicității elementelor chimice a fost o strălucită confirmare a legilor de discontinuitate din teoria atomică, și în același timp a legii de discontinuitate—continuitate din dialectica materialistă. Marea valoare științifică a legii periodicității și a clasificării elementelor a constat în faptul că a dus la noi descoperiri de elemente și la perfecționări ale clasificării. Legea periodicității s-a dovedit o lege universală a naturii, o caracteristică generală a materiei.

Numeroși oameni de știință din lume au apreciat valoarea științifică a marii descoperiri. Rutherford consideră că nu ar fi fost cu putință încheierea teoriei atomice fără descoperirea legii periodicității. I. G. Murgulescu apreciază că: „În fundamentarea concepției moderne despre atomi, legea periodicității și tabloul periodic al lui Mendeleev au jucat un rol hotărîtor" [20]. Chimistul englez Clark consideră că legea periodicității elementelor formează „piatra unghiulară a fizicii atomice moderne", iar chimistul american Glenn Seaborg, care a descoperit primele elemente transuraniene, consideră că „sistemul de clasificare periodică a elementelor al lui Mendeleev a permis descoperirea unor noi elemente necunoscute și a constituit un principiu care a fost cheia descoperirii ultimelor 7 elemente transuraniene".

6. Revoluția industrială și chimia

Marile descoperiri din revoluția în chimie sînt însoțite de elaborarea unor procese tehnologice de prelucrare a resurselor naturale. Baza industriei chimice moderne a fost realizată odată cu apariția primelor instalații tehnologice pentru producția acidului sulfuric, în secolul al XVII-lea, și se dezvoltă rapid din mijlocul secolului al XVIII-lea, prin instalarea în 1740 a unei fabrici de acid sulfuric la Richmond, lîngă Londra. În 1746, la Birmingham apare procedeul cu camere de plumb. Apoi se construiesc fabricile de acid sulfuric din Franța și Germania. Se elaborează noi soluții tehnologice care ridică eficiența fabricației [9].

În 1799, Leblanc elaborează tehnologia de fabricare a sodei într-un proces tehnologic industrial de mare capacitate, cu caracter continuu. În perioada care a urmat, în primele două decenii ale secolului al XIX-lea, s-au descoperit procesele industriale electrochimice.

De la mijlocul secolului încep să apară procesele tehnologice din chimia organică, prin valorificarea gudroanelor de cocserie, obținerea produselor intermediare pentru fabricarea coloranților și a medicamentelor.

În numeroase lucrări, Marx și Engels au scris despre rolul proceselor chimice în revoluția industrială.

În „Capitalul", Marx arată: „Industria modernă nu consideră și nu tratează niciodată forma existentă a unui proces de producție ca fiind ceva definitiv. Baza ei tehnică este deci revoluționară, pe cînd cea a tuturor modurilor de producție anterioare era în esență conservatoare. Cu ajutorul mașinilor, al proceselor chimice și al altor metode ea transformă încontinuu, o dată cu baza tehnică a producției, funcțiile muncitorilor și combinațiile sociale ale procesului de muncă" [6].

Revoluția industrială a fost declanșată de descoperirea mașinilor termice și a mașinilor-unelte; elaborarea proceselor chimice industriale a contribuit la dezvoltarea rapidă a revoluției industriale.

Importanța chimiei în revoluția industrială a crescut o dată cu lărgirea bazei de materii prime și elaborarea unor procese tehnologice care au permis realizarea unor produse cu eficiență economică ridicată și de mare utilitate.

Mai mult de un secol, baza chimiei organice a fost carbochimia. Descoperirea unor mari resurse de hidrocarburi, țiței și gaze naturale a determinat apariția petrochimiei, cu numeroasele sale posibilități de valorificare a acestora. În revoluția industrială contemporană, construcția de mașini și electrotehnica, chimia și petrochimia, au jucat un rol hotărîtor în realizarea ritmurilor înalte ale producției industriale din anii 1950—1970.

În mesajul adresat celui de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială, care s-a ținut la București în septembrie 1970, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, subliniind importanța științei și a revoluției tehnico-științifice în dezvoltarea țării noastre, a scos în evidență rolul chimiei în acest proces social hotărîtor pentru făurirea unei economii înfloritoare: „Este știut că în zilele noastre, de amplă revoluție tehnică-științifică, care modifică în mod vertiginos condițiile creației materiale și amplifică într-o proporție nebănuită posibilitățile de valorificare a resurselor naturii în folosul omului, făurirea și dezvoltarea unei economii moderne, asigurarea progresului și prosperității generale a societății depind într-o măsură hotărîtoare de dezvoltarea potențialului

științific al fiecărei țări, de eficiența și operativitatea cu care sînt promovate în activitatea practică noile cuceriri ale științei și tehnicii. În cadrul științelor, chimia ocupă o poziție deosebită, conferită în primul rînd de larga ei aplicabilitate, de multitudinea utilizării datelor ei" [1].

Chimia ca știință joacă un rol important în cunoaștere, în concepția materialist-dialectică despre lume, viață și societate, iar ca ramură de bază a industriei moderne determină progresul tehnic în toate ramurile economiei, participă direct cu o gamă foarte largă de produse la ridicarea nivelului de trai, material și spiritual al omenirii.

7. Chimia la primele începuturi ale revoluției industriale în România

În ținuturile românești chimia este prezentă în epocile îndepărtate ale dacilor și apoi ale romanilor. Sînt cunoscute exploatările miniere de aur și cupru, precum și prelucrarea lor. Marile descoperiri arheologice din ultimele decenii au scos la iveală capodopere ale artei străvechi din aur și instrumente de lucru din cupru.

În Moldova și Muntenia primele semnalări despre apariția chimiei sînt din domeniul țițeiului. Într-o valoroasă lucrare, „Contribuția la istoria petrolului românesc", C. M. Boncu face o amplă prezentare a documentelor existente în arhive cu privire la prezența păcurii, așa cum era numit țițeiul.

Primele documente care menționează existența petrolului datează din 4 octombrie 1440, în satul Lucăcești din Moldova. Într-un document de arhivă datat 15 decembrie 1442, se afirmă că la hotarele satului Lucăcești se află un „izvor negru" și „fîntîna neagră a păcurei". Boncu afirmă că: „Lucăcești reprezintă leagănul industriei petroliere din România". De aici vor fi aprovizionate cu gaz de lampă tîrgurile și orașele din Moldova.

În Țara Românească, primele documente care semnalează prezența păcurii sînt din 22 noiembrie 1517. În documentul din 6 februarie 1660 se vorbește de Schileriu din Cîmpia care extrăgea petrol din Valea Puturosului, situată pe teritoriul comunii Bușteni. Există numeroase asemenea documente prin care se dau în exploatare „fîntînile de păcură". Utilizările țițeiului sînt menționate pentru prima oară de Dimitrie Cantemir, în 1716, în cunoscuta sa lucrare „Descrierea Moldovei"; „Pre Taslaulu săratu, nu departe de satul Moinesci, în ținutul Bacăului, curge dintr-un izvor păcura cu apă amestecată, cu care se servescu țierrani pentru unsulu caraloru, și dîcu co, déca s'ar puté scurge bine de apă, ar fi cu multu mai buna pentru trebuinți'a casei, de cîtu aceea ce se scoate din arbori" [21].

La începutul secolului al XIX-lea, apar primele găzării, care erau de fapt instalații rudimentare în care se distila țițeiul pentru a se obține, îndeosebi, gazul de lampă. Principala transformare a țițeiului în petrol lampant în țara noastră datează din anul 1848. Prima rafinărie este construită sub denumirea de „Fabrica de gaz", în 1857, de Teodor Mehedinteanu. Rafinăria de la Rîfov lîngă Ploiești, avea capacitatea de 2 710 t. Un an mai tîrziu, Bucureștiul este primul oraș din lume iluminat cu gaz de lampă livrat din această rafinărie. După un an se face primul export din lume de produse petroliere pentru a ilumina Viena.

În momentul cînd în Europa începe să se valorifice gudroanele de cocserie, în Moldova și în Țara Românească începe epoca de distilare a țițeiului și de export de produse petroliere. Pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea România va fi țara cu cel mai mare volum de export de produse petroliere. Despre acest comerț, există foarte multe documente. Încă din mijlocul secolului al XIX-lea firmele străine încep să cumpere țițeiul sau fac și ei exploatarea în vederea exportului.

Prima statistică care prezintă producția de petrol datează din anul 1841 și menționează o producție în localitatea Păcureț — Prahova de cca. 15.000 de vedre.

Adevărata școală de chimie apare însă în anul 1860, cînd Ștefan Micle este numit profesor la Universitatea din Iași, iar în Muntenia, Alexe Marin este numit profesor la Colegiul „Sfîntul Sava" din București, în 1855.

Nicolae Teclu, născut la Brașov, își desfășoară activitatea didactică și științifică la Viena. El publică numeroase lucrări în domeniul silicaților și al unor săruri anorganice. El devine însă cunoscut prin descoperirea cunoscutului bec de gaz, care îi poartă numele „becul Teclu", și este utilizat și azi în toate laboratoarele din lume.

Petru Poni tipărește în anul 1869 *Cursul de chimie elementară*, prima lucrare de acest fel care se realizează în țara noastră. El face cercetări asupra compoziției chimice a petrolurilor din Moldova, și din 1900 publică lucrări în acest domeniu.

În Muntenia, Constantin Istrati a pus bazele învățămîntului chimic în București. În 1891, publică „Cursul elementar de chimie", tradus mai tîrziu în Franța și în Mexic.

Constantin Istrati a susținut teoria atomică a elementelor chimice și a promovat cea mai modernă teorie a epocii. În 1890 a înființat și a condus prima societate română de științe fizice.

Acestea sînt începuturile chimiei românești pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea.

8. Chimia și concepțiile filozofice moderne

Clasicii materialismului dialectic subliniau în lucrările lor sociale și filozofice importanța descoperirilor din chimie, atît pentru cunoaștere, pentru elaborarea concepției despre lume — materialismul dialectic și istoric —, cît și pentru producția materială. În introducerea la „Dialectica naturii" Engels scria: „Dezvoltarea uimitor de rapidă a chimiei de la Lavoisier încoace și, mai ales, de la Dalton a pus în discuție vechile concepții despre natură și dintr-un alt punct de vedere. Datorită preparării pe cale anorganică a unor compuși chimici produși pînă atunci numai în organismul viu, s-a dovedit că legile chimiei au aceeași valabilitate pentru corpurile organice ca și pentru cele anorganice, înlăturîndu-se astfel, în mare parte, prăpastia dintre natura organică și anorganică, considerată de netrecut chiar și după Kant" [8].

Multe din legile descoperite în chimie au stat la baza elaborării legilor dialecticii materialiste. Engels arată: „Astfel, concepția materialistă asupra naturii se sprijină astăzi pe temelii mult mai solide decît în secolul trecut, iar dialectica eliberată de misticism devine o necesitate absolută pentru științele naturii" [8].

Legătura dintre științele naturii și filozofie devine din ce în ce mai strînsă; pentru materialismul dialectic această legătură este hotărîtoare în elaborarea concepțiilor sale științifice.

Este deosebit de semnificativă părerea lui Engels cu privire la noua teorie atomică; „Noua atomistică se deosebește de toate cele anterioare prin faptul că nu afirmă că materia este numai discontinuă, ci consideră că părțile discontinue de diferite grade (atomii eterului, atomii chimici, masele, corpurile cerești) reprezintă diferite puncte nodale care condiționează diferite moduri de existență calitative ale materiei universale, pînă la lipsa de greutate și la respingere" [8].

În aceste enunțări lapidare se poate constata o gîndire științifică prospectivă, care a fost confirmată de marile descoperiri din fizică și chimie în anii care au urmat.

9. Triumful teoriei atomice

În secolul al XIX-lea s-au desfășurat largi discuții în jurul teoriei atomice, care au contribuit la desăvîrșirea științifică a acestei importante teorii.

În a doua parte a secolului al XIX-lea Boltzmann elaborează teoria cinetică a gazelor, iar Gibbs teoria fazelor, care au contribuit la consolidarea concepțiilor științifice referitoare la teoria atomică. Dar adversarii acestei teorii, Oswald și Duhem, pentru a cita numai oamenii de știință care se bucurau de o mare autoritate în epoca respectivă, atacau cu numeroase argumente, care s-au dovedit pseudoștiințifice, concepția lui Boltzmann.

Trebuie să remarcăm faptul că la Viena, în aceeași epocă, Nicolae Teclu, profesor de chimie în învățămîntul superior, promovează teoria atomică. Într-un articol intitulat: „Despre elementele chimice", publicat la Viena în 1887, scrie: „Nu numai scrutarea chimică, ci și cea fizicală conduseră la supoziținea inevitabilă, că materia nu ocupă spațiul în continuitate, ci că ea constă din părticele mici separate, care se numesc molecule fizicale. Aceste molecule se constituie din atome chimice, fără deosebire că aparțin unei substanțe compuse sau elementare" [22]. Ipoteza că moleculele sînt compuse conduce la concluzia că materia este formată din atomii elementelor chimice. Este o teză care pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea va fi demonstrată prin numeroase experimentări și concluzii teoretice.

Chiar la sfîrșitul secolului, Jean Perrin, pe baza unor experimentări de mare valoare științifică asupra emulsiilor, reușește, prin aplicarea distribuirii granulelor, să calculeze numărul lui Avogadro, o constantă fundamentală a teoriei atomice.

În concluziile lucrării sale „Les atomes", publicată în 1913, Jean Perrin, referindu-se la convergența științifică în determinarea numărului lui Avogadro scrie următoarele: „ești cuprins de admirație în fața miracolului unor concordanțe atît de precise pornite de la fenomene atît de diferite" [23].

Jean Perrin dă o explicație științifică fenomenelor observate de botanistul englez Brown în 1823, după care particulele din fluide manifestă o agitație continuă și neregulată. El arată: „Nu are importanță de ce natură este, dar o particulă se agită cu atît mai mult cu cît este mai mică", iar „fiecare particulă nu face decît să urmeze porțiunea de fluid care o înconjoară". Jean Perrin enunță astfel proprietatea esențială a unui fluid în echilibru: „starea sa de repaus nu este decît o iluzie care se datorează imperfecțiunii simțurilor noastre, iar ceea ce numim echilibru este o anumită stare permanentă, bine determinată, de agitație cu totul neregulată. Acesta este un fapt experimental în care nu intervine nici o ipoteză" [23]. Jean Perrin explică științific faptul că în mișcarea browniană se pot constata discontinuitatea și continuitatea materiei în același timp, exprimată pe de o parte de particulele care se agită și pe de altă parte de un fluid în echilibru. Este una dintre legile fundamentale ale materiei în mișcare. Jean Perrin scrie în finalul lucrării sale: „Teoria atomică a triumfat. Numeroșii ei adversari de pînă deunăzi renunță în sfîrșit, învinși unul cîte unul, la lucrările care au fost multă vreme legitime și chiar folositoare" și mai departe: „Atomii nu sînt acele elemente eterne și indivizibile, a căror simplicitate ireductibilă impunea posibilului o graniță în micimea neînchipuită a nucleelor în care se concentrează materia; începem să presimțim furnicarea prodigioasă a unei lumi în care domnește o ordine ciudată, nouă". Și încheie astfel celebra lucrare: „Natura desfășoară aceeași splendoare fără limite în atom sau în nebuloasă și arată mijloacele noi de cunoaștere, o arată mai vastă și mai diferită, mai fecundă, mai neprevăzută, mai frumoasă, mai bogată în imensitatea ei de nepătruns" [23].

Teoria atomică a lui Jean Perrin și teoria electronică a lui Lorentz, descoperirea de către Planck în 1900 a teoriei cuantice, arată cît de fertilă a fost gîndirea teoretică în științele naturii, în matematici, fizică și chimie, la sfîrșitul secolului al XIX-lea. În 1905 Einstein descoperă legea fundamentală a efectului fotoelectric și elaborează pe această bază o nouă teorie a luminii, corpuscular-ondulatoare, fotonii de lumină reflectînd discontinuitatea cuantică, iar frecvența continuitatea ondulatorie. Teoria relativității restrînse, publicată în același an, enunță, printre multe alte legi, și legea echivalenței energiei cu masa de repaus, expresie a discontinuității radiației de lumină, a caracterului său corpuscular.

Este semnificativ faptul că odată cu triumful teoriei atomice a elementelor chimice se realizează și primele experiențe și teorii care arată că atomul nu este o particulă indivizibilă, că atomul este o structură formată din particule materiale de dimensiuni mult mai mici.

Odată cu descoperirea unui foarte mare număr de particule materiale atomismul se dovedește o lege universală a naturii, valabilă pentru toate structurile materiale.

10. Modelul atomic

Ultimul deceniu al secolului al XIX-lea a fost foarte prolific pentru teoria atomică. În 1891 Stoney numeşte electron purtătorul sarcinii elementare negative şi calculează sarcina acestuia. În 1895, Roentgen descoperă radiaţia X. În acelaşi an, H. A. Lorentz elaborează teoria electronică a cîmpului electromagnetic, iar Paul Langevin stabileşte teoria cinetică a magnetismului. În anul 1896 H. Becquerel descoperă radioactivitatea naturală a atomilor grei şi cu aceasta dovedeşte că atomul nu este ultima particulă, nu este indestructibil. J. J. Thomson dovedeşte în 1897 natura corpusculară a radiaţiilor catodice şi descoperă electronul. În 1898 Marie Curie descoperă poloniul, iar Pierre şi Marie Curie descoperă radiul. Fenomenul este numit de ei radioactivitate.

În 1899, Rutherford arată că radiaţiile emise de radiu şi uraniu sînt formate din particule alfa şi beta (ulterior s-a descoperit şi particula gama) şi enunţă cu Soddy legea transformărilor radioactive: „orice proces de ionizare, produs de o substanţă radioactivă, provine din particule sau radiaţii emise de atomi" [24].

În 1900, Planck stabileşte legea distribuţiei spectrale a energiei radiante emise de corpul negru şi pune bazele teoriei cuantice, stabilind caracterul corpuscular al schimbărilor energetice, descoperă constanta universală, cuanta de acţiune ($E = h\nu$). În 1905 publicarea de către Einstein a lucrării prin care interpretează efectul fotoelectric ca un fenomen corpuscular confirmă teoria cuantică şi pune bazele teoriei luminii corpuscular-ondulatoare.

În acest val uriaş de noi descoperiri în chimie şi fizică se naşte ideea elaborării unui model al atomului, care nu mai era conceput ca ultima particulă a materiei. Descoperirea electronului şi apoi a nucleului pune problema structurii atomului.

Primul model al atomului a fost imaginat de J. J. Thomson şi este astfel descris de Jean Perrin: „aceşti electroni sînt cufundaţi în interiorul unei sfere omogene şi indivizibile de electricitate pozitivă în care există pentru fiecare dintre ei un echilibru între atracţia coulombiană, pe de o parte, şi repulsia datorită celorlalţi electroni, pe de altă parte" [25]. Modelul lui Thomson nu a rezistat mult timp. Jean Perrin reaminteşte în „Les atomes" că, în 1901, în Revue scientifique a publicat următoarea ipoteză a modelului: „Eu presupusesem că fiecare atom poate fi asemuit cu un sistem solar în miniatură, în care electronii gravitează la distanţe relativ imense în jurul unui soare pozitiv, în fiecare punct al orbitelor forţa electronică fiind echilibrată de forţa de inerţie" [23]. Acest model presupune că materia este prodigios lacunară şi discontinuă.

În 1911, Ernest Rutherford pe baza experienţelor de trecere a particulelor alfa prin foi subţiri de metal, constată că numai o mică parte din atom contribuie la devierea radiaţiei alfa şi aceasta era concentrată la centrul atomului. Rutherford a prezentat pe această bază atomul ca un minuscul sistem planetar. Werner Heisenberg descrie astfel modelul atomic descoperit de Rutherford: „Un atom este constituit dintr-un nucleu atomic cu sarcină electrică, care conţine aproape toată masa atomului, însă nu ocupă decît o mică fracţiune din volumul atomului. Sarcina pozitivă a nucleului este compensată de exteriorul atomului de electroni, care, reţinuţi de atracţia nucleului, gravitează la distanţe relativ mari de acesta" [26]. Acest model însă nu explică stabilitatea proprietăţilor chimice ale atomilor.

Doi ani mai tîrziu, în 1913, Niels Bohr elaborează modelul cuantic al atomului. Introducînd principiile teoriei cuantice a explicat stabilitatea atomilor. Teoria cuantică a spectrelor i-a permis să considere existenţa „stărilor staţionare". Emisiunile radiaţiei au loc cu o schimbare în repartiţia energiei între orbitalii electronici după relaţia $h\nu = E_1 - E_2$. Bohr descoperă astfel *„legea generală a realizării tranziţiilor între stările staţionare"* [27], în atomi, şi stabileşte relaţia care demonstrează concordanţa dintre „spectrul şi modelul atomic al hidrogenului". Concepţia lui Bohr evoluează, şi, mai tîrziu, consideră că „studiind posibilităţile unei distribuţii spaţiale a orbitelor electronice în atomi [27], se poate elabora un model care să reprezinte mai complet structura şi stabilitatea atomului". Niels Bohr, studiind formarea atomilor şi tabelul periodic, examinînd spectrele hidrogenului şi heliului din prima perioadă şi ale litiului şi neonului din a doua perioadă, conclude că trăsătura caracteristică a structurii atomice este: „cuplajul intim al mişcării electronilor în diverse grupe caracterizate prin numere cuantice diferite, ca şi independenţa mai mare în modul de legătură în acelaşi grup de electroni, ale căror orbite sînt caracterizate prin acelaşi număr cuantic" [27]. Prin schimbarea poziţiei electronilor pe orbite se obţin structuri atomice cu caracteristici specifice distribuţiei electronilor pe orbite. Pe baza modelului cuantic al atomului Niels Bohr a elaborat şi teoria structurii atomice. Max Born consideră că: „Teoria structurii sistemului periodic al elementelor a fost elaborată de Bohr. Fără a insista prea mult, spunem că teoria sa se bazează numai pe proprietăţile simple care se manifestă în spectrele alcaline şi radiaţiile X" [28].

În 1915, A. Sommerfeld stabileşte că în modelul cuantic al atomului lui Bohr traiectoria electronului nu este circulară. Ecuaţia traiectoriei electronului arată că este o elipsă.

Trei mari savanţi — Rutherford, Bohr, Sommerfeld — au contribuit la stabilirea modelului planetar al atomului, în concordanţă cu numerele cuantice şi cu proprietăţile chimice.

Studiul structurilor atomice şi al modelelor în concordanţă cu fenomene atomice a continuat. În 1919, Rutherford realizează prima transmutare a unui element în altul $^{14}_{7}N$ în $^{17}_{8}O$, a azotului într-un izotop al oxigenului. Cu aceasta se încheie în epoca modernă perioada cînd atomul este considerat indestructibil, fără structură. Structura subatomică formată din particule este o lume complexă în măsură să sufere transformări, cu schimbări radicale cantitative şi calitative, cu respectarea strictă a legilor de conservare a masei şi energiei.

O nouă descoperire a deschis căi noi în clarificarea structurii atomice. În 1932, lucrările lui Bothe, în Germania, Frédéric şi Irène Jolliot-Curie, în Franţa, Chadwick, în Anglia, duc la descoperirea de către Chadwick a neutronului, care are aproape masa protonului, dar este fără sarcină electrică.

În 1933, W. Heisenberg consideră că nucleul atomic este format din protoni şi neutroni: „orice nucleu atomic poate fi caracterizat într-o formă foarte simplă prin numărul de protoni şi de neutroni" [26]. Masa nucleului este suma masei protonilor şi neutronilor. Sarcina nucleului este determinată de protoni.

Procesul de dezintegrare nucleară prin fisiunea atomică a fost descoperit în 1938 de Hahn şi Strassmann. De la prima transmutaţie artificială realizată de Rutherford în 1919 la fisiunea atomică, teoria atomică, modelul şi structura atomică au evoluat, în sensul reflectării mai reale a marii complexităţi a microstructurii materiei.

11. Generalizarea atomismului

Teoria atomică, aşa cum a fost enunţată în antichitatea greacă, se referă la materia vizibilă, corpuri şi substanţe.

Cînd în epoca modernă, în secolul al XIX-lea, teoria atomică a fost reluată, ea se referea în continuare la elementele din care erau compuse corpurile şi substanţele care formau obiectul de studiu al chimiei. Referindu-se la această problemă, prof. I. Ursu, într-o vastă lucrare ştiinţifică despre energia atomică, arăta: „Teoria atomică avea să triumfe în secolul al XIX-lea, cînd noţiunea de atom a devenit cu totul indispensabilă, în primul rînd în chimie. Chimia a jucat deci un rol de seamă în fundamentarea ştiinţifică a atomismului" [29]. Bătălia pentru teoria atomică se dă de-a lungul secolului întreg şi a generat discuţii aprinse şi polemici violente între oamenii de ştiinţă, chimişti, fizicieni şi filozofi.

În momentul cînd faptele experimentale conferă justeţea teoriei atomice a elementelor chimice, adică a elementelor care intră în compoziţia corpurilor şi substanţelor, chimiştii şi fizicienii au pătruns mai adînc în structura materiei şi au apărut primele teorii şi confirmarea experimentală a existenţei unor particule care intrau atît în compoziţia atomilor, cît şi în structura radiaţiilor. Atomul nu mai era ultima particulă din existenţa materiei.

Alte particule semnalau complexitatea structurilor subatomice, a radiaţiilor şi cîmpurilor fizice.

Un rol deosebit l-a jucat teoria cinetică a gazelor, care s-a elaborat pe baza lucrărilor lui R. Clausius, J. C. Maxwell şi L. Boltzmann, care în a doua jumătate a secolului XIX, pe baza unor fapte experimentale, au transformat teoria cinetică a gazelor „într-o teorie cinetică a materiei, în general, concepută ca formată din atomi sau molecule" [29] remarcă profesorul I. Ursu în lucrarea menţionată.

Elaborarea de către Maxwell a teoriei electromagnetice a luminii şi descoperirea undelor electromagnetice de către H. Hertz, precum şi interpretarea şi reformularea teoriei electromagnetice a lui Maxwell, de către fizicianul olandez H. A. Lorentz, într-o teorie a electronilor care arată structura discontinuă a electricităţii, descoperirea electronului de către Thomson în 1897 care concepe prezenţa electronului în structura atomică, arată că atomul elementelor chimice nu reprezintă ultima particulă a materiei.

Teoria cuantică a lui Planck arată caracterul discontinuu al oricărei radiaţii; elaborarea teoriei efectului fotoelectric de către Einstein, în 1905, arată caracterul discontinuu, corpuscular, al luminii.

Atomismul se extinde în toate domeniile microexistenţei în natură, şi lucrul acesta se confirmă prin marile descoperiri din secolul al XX-lea cu privire la particulele care intră în structura radiaţiilor şi a cîmpurilor fizice.

Descoperirea radioactivităţii artificiale de către Frédéric şi Irène Jolliot-Curie în 1934, ca şi realizarea primei reacţii nucleare de către Fermi, în 1936, care a descoperit în radiaţia artificială un element nou cu numărul atomic 93, rezultat din bombardarea cu neutroni a argintului [30], au constituit baza generalizării atomismului.

Descoperirea în 1933 a structurii nucleului atomic de către Heisenberg şi Ivancenko, independent unul de altul, precum şi realizarea fisiunii uraniului de către Hahn şi Strassmann, în 1938, lucrări care au fost realizate în acest domeniu şi de alţi fizicieni, ca Frédéric şi Irène Jolliot-Curie, de Lise Meittner şi Otto Frisch, arată complexitatea atomului şi marea diversitate a structurilor subatomice.

Lucrările efectuate în acceleratoarele de viteză a particulelor au dus la descoperirea unor reacţii specifice care arată că, fără excepţie, particulele au structuri, se transformă din una în alta sau se dezagregă sub impulsul marilor energii, fenomene pe care astrofizica le-a descoperit şi în univers.

Fundamentarea ştiinţifică a teoriei atomice s-a generalizat în întreaga existenţă din univers.

12. Chimia cuantică

Cînd în 1900 Max Planck a descoperit cuanta de acţiune şi a pus bazele teoriei cuantice în fizica radiaţiilor, puţini oameni de ştiinţă şi-au închipuit dimensiunile epistemologice ale acestei mari descoperiri. Această mare teorie şi-a găsit confirmarea în scurtă vreme, cînd în 1905 Einstein a explicat fenomenul fotoelectric, caracterul corpuscular al luminii şi teoria relativităţii restrînse. Din generalizarea concepţiilor cuantice ale microstructurii materiale, ale particulelor şi atomilor, ale radiaţiilor şi cîmpurilor fizice, s-a creat o bază comună de studiu teoretic şi experimentări în fizică şi chimie. Examinînd raporturile dintre teoria cuantică şi fizica experimentală, Werner Heisenberg consideră că aceasta stă la baza „mecanicii cuantice şi ondulatoare, a teoriei spectrelor atomice şi a teoriei altor proprietăţi ale materiei, cum ar fi, de exemplu, conductibilitatea electrică, feromagnetismul etc." [13].

Teoria cuantică va sta la baza celor mai noi teorii, cum este teoria particulelor elementare sau teoria cuantică a legăturii chimice. Aceasta l-a determinat pe Heisenberg să afirme că: „chimia este cea mai apropiată de fizică; în fapt, graţie mecanicii cuantice aceste două ştiinţe au ajuns la o fuziune completă". [13] Aceasta se referă, desigur, la teoria structurilor materiale din fizică şi chimie, a particulelor materiale, a atomilor şi moleculelor, a microcosmosului, guvernate de legile mecanice cuantice.

De altfel, Werner Heisenberg face şi această precizare: „pentru a da o descriere cantitativă a legilor chimiei, trebuie format un sistem de concepţie mult mai clar decît fizica atomică, ceea ce a fost în final

realizat în mecanica cuantică, aceasta avînd rădăcinile sale în chimie tot atît cît şi în fizica atomică "[13]. Domeniul comun al fizicii şi al chimiei este cel atomic şi al particulelor subatomice. Teoria cuantică şi legile mecanicii cuantice sînt unitare acestui nivel de structuri materiale. În legătură cu această problemă, Louis de Broglie, în articolul: „Principii şi aplicaţii ale mecanicii ondulatoare" (1956), face următoarea apreciere: „În sfîrşit, chimia cuantică, o ştiinţă nouă care derivă din mecanica ondulatoare, ne permite să studiem structura moleculelor, în special structura adesea complexă a moleculelor organice, iar cînd calculele pot fi împinse pînă la capăt, reuşeşte să prevadă proprietăţile fizice, chimice şi chiar biologice ale corpurilor" [31].

Raymond Daudel arată că numai trei ani separă naşterea mecanicii ondulatoare, datorită lui Louis de Broglie (1924) de descoperirea teoriei cuantice a legăturii chimice, de către W. Heitler şi F. London (1927) [32].

În 1916, G. N. Lewis pune bazele teoriei electronice a legăturilor chimice. Aceste legături pot fi legături ionice, legături covalente şi legături de coordinaţie. Legătura de covalenţă se realizează între doi electroni din doi atomi diferiţi, iar legătura de coordinaţie se realizează între doi electroni care provin din acelaşi atom. Pe această bază s-a elaborat teoria logelor, ca o expresie spaţială a structurii atomice.

Chimia cuantică, ca şi fizica cuantică, de altfel, a influenţat concepţiile filozofice materialiste. Astfel, Gaston Bachelard, care reprezintă filozofia raţionalistă contemporană, în lucrarea „Le matérialisme rationnel" a făcut o analiză a concepţiilor filozofice care rezultă din teoria modernă a structurilor moleculare, atrăgînd atenţia asupra unui caracter particular al chimiei cuantice: „în sfîrşit, chimia cuantică are două caracteristici principale de natură filozofică. Ea este fondată, aşa cum am expus-o pe scurt, pe cuantificarea energiei şi pe faptul că poate desemna starea reală într-o multitudine de stări posibile" [33].

Dacă ţinem seama că pe baza teoriei cuantice s-au putut elabora modelul cuantic al atomului şi teoria orbitalelor electronice care stau la baza teoriei structurii moleculare, ne găsim în domeniul realităţii fizice, care nu mai dă loc la nici o interpretare probabilistică.

Gaston Bacherard consideră că revoluţia epistemologică aduce mereu noi posibilităţi de cunoaştere care permit a avea o vedere de ansamblu din ce în ce mai complexă. Se consideră că *chimia teoretică* s-a realizat în strînsă legătură cu *fizica teoretică* [33].

Domeniul comun al fizicii şi chimiei teoretice este determinat de faptul că acestea se găsesc la nivelul microcosmosului, al atomilor şi al particulelor materiale care intră şi în componenţa atomilor.

Caracterul comun este imprimat şi de faptul că la baza acestor ştiinţe teoretice stau teoria cuantică şi legile mecanicii cuantice.

13. Structuri moleculare

Prima teorie moleculară a fost elaborată de Davy (1806) şi Berzelius (1812). Pe baza acestei teorii, moleculele sînt compuse din atomi care se unesc datorită atracţiei electrostatice, care se exercită între sarcini cu semne opuse. Aceasta a fost numită *teoria dualităţii*, deoarece moleculele rezultau din contopirea unor elemente fundamentale. În 1831, Dumas elaborează *teoria unitară*, care consideră moleculele o entitate unică, în care nu se mai pot discerne părţile constituente. Bernard Pullman consideră că, de fapt: „Concepţiile lui Dumas stau la baza noţiunilor moderne ale valenţei şi ale oricărei chimii structurale" [34].

Această teorie a fost dezvoltată de van't Hoff şi Le Bel (1874) care au considerat că atomul de carbon este un tetraedru regulat cu cele patru valenţe în vîrfuri. Elaborarea modelului atomic de către Rutherford şi Bohr a avut o contribuţie de seamă în elaborarea teoriei structurii moleculare. De asemenea teoria orbitalilor a lui Bohr-Sommerfeld, principiul de excluziune al lui Pauli, precum şi regulile lui Hund cu privire la orbitalul atomic au constituit bazele moderne ale elaborării structurii moleculare. Pauling a elaborat teoria rezonanţei moleculare considerînd *rezonanţa moleculelor* între două sau mai multe structuri un concept foarte important.

Pullman consideră că: „orbitalul molecular al unui electron poate fi considerat ca o combinaţie liniară a orbitalului atomic, caracterizînd acest electron în atomi izolaţi" [34].

Spre deosebire de modelul orbitalilor moleculari, modelul mezomeric consideră atomii ca entităţi şi îşi propune să explice formarea legăturilor moleculare prin interacţiunile care se stabilesc între atomii puşi în prezenţă.

Teoria structurii atomice, teoria afinităţii chimice, teoria electronică a valenţelor şi teoria rezonanţei moleculare au permis elaborarea teoriei structurii moleculare moderne.

Reprezentarea structurii moleculare a fost una dintre problemele cele mai dezbătute. Teoria electronică a valenţelor chimice a permis să se explice cum se realizează afinitatea chimică între atomi. Lewis în 1916, a arătat că legătura covalentă poate fi interpretată astfel: „Între perechi de electroni, între doi atomi". Teoria Lewis-Langmuir arată că legăturile ionice şi covalente se realizează de către electronii care au tendinţa de a forma structuri stabile.

Natta şi Farina consideră că „o moleculă este un agregat de atomi plasaţi la distanţe atît de slabe, încît reacţionează violent între ele" [36]. Tot ei consideră că numărul orbitalilor moleculari care se formează în reacţiile chimice este acelaşi cu cel al orbitalilor atomici din care sînt formate aceste molecule. În 1930, Pauling a introdus ideea structurilor rezonante, care a reuşit să rezolve un mare număr de probleme structurale. S-au calculat mărimile moleculare pe baza studiului orbitalilor moleculari care reprezintă instrumentul teoretic cel mai bun pentru studiul structurilor moleculare.

Teoria cuantică a atomului şi teoria electronică a valenţei au contribuit hotărîtor la interpretarea relaţiilor atomice şi moleculare, la descifrarea structurilor lor şi, pe această bază, la explicarea ştiinţifică a proprietăţilor lor.

Reprezentarea geometrică a structurilor moleculare a evoluat către forme tridimensionale. În aceste condiţii a apărut stereochimia modernă.

Această evoluție foarte rapidă a concepției despre structura moleculară reflectă complexitatea fenomenelor care se manifestă la aceste niveluri. Natta și Farina arată că structurile moleculare, reprezentarea lor nu corespundea realității fizice, că: „Mult timp simbolismul chimic nu reprezenta decît o palidă reflecție a realităților; încă rudimentar, nu se preocupa decît de datele esențiale ale structurii, adică prezența legăturilor chimice între anumiți atomi" [36].

Structurile moleculare vor forma în continuare studiul unor cercetări științifice care, în afară de faptul că vor avea o importanță teoretică, au și o importanță practică deosebită.

14. Stereochimia

Descoperirea de către Berzelius a fenomenului de izomerie care se regăsește în compușii cu același număr de atomi, însă cu structuri diferite, arată că schimbările calitative la nivelul moleculelor nu sînt numai rezultatul unor acumulări cantitative — în acest caz de atomi —, ci și al distribuției spațiale a atomilor în structurile formate.

Așezarea diferită a atomilor în molecule duce la produse care au aceeași masă moleculară, dar structuri diferite. În lucrările publicate de Louis Pasteur în 1847 despre structurile cristaline se consideră că substanța optică activă se datorește orientărilor lor în starea cristalină a structurii moleculare. Teoria stereochimică a fost elaborată în 1874 de van't Hoff și Le Bel, care au considerat stereochimia ca o *chimie în spațiu.* Din acest moment studiul structurii tridimensionale a moleculelor a făcut obiectul unei mari ramuri a chimiei moderne, și anume stereochimia.

Chimia modernă își datorează succesele sale dezvoltării teoriei moderne a afinității chimice, care leagă atomii între ei în structuri moleculare, precum și metodelor de investigare a structurilor moleculare care dispun de o tehnică foarte eficace și rapidă bazată pe spectrometrie. Natta și Farina definesc astfel obiectul stereochimiei: „disciplina care se ocupă de structurile tridimensionale ale moleculelor și de raportul dintre structură și proprietățile materiei" [36]. Florin Badea și Francisc Kerek dau următoarea definiție a stereochimiei și obiectului său: „stereochimia este acea parte a chimiei care se ocupă de relațiile spațiale care se stabilesc între atomii moleculei, de modalitățile chimice și fizice în care pot fi stabilite aceste relații, de corelarea proprietăților fizice și chimice cu structura tridimensională a moleculei" [37].

Pentru a concepe structura moleculară s-a recurs la modelarea geometrică și modelarea mecanic-cuantică; aceasta din urmă este și cea mai modernă și se bazează pe teoria legăturilor de valență și teoria orbitalilor moleculari.

Modelele geometrice sau tridimensionale ale structurii moleculare țin seama de coordonatele interne ale structurii, și anume: lungimea, legătura, unghiul de valență și unghiul de torsiune. Modelele folosite în mod curent pentru reprezentarea spațială a structurii moleculare sînt: modele de tip sfere — bețișoare, modele de schelet și modele cu calotă [37]. Trebuie să se țină seama că aceste modele sînt statice și nu ne dau o reprezentare reală a structurilor moleculare, care sînt dinamice. Din aceste motive se consideră că este necesar să se treacă la stereochimia dinamică.

În mod sugestiv, Natta și Farina spun că: „chimistul este un arhitect de moleculă" [36].

Reprezentarea reală a moleculelor nu poate fi însă de natură arhitecturală, numai spațială, ci și dinamică, adică să se țină seama de tipurile de reacții chimice, care se pot clasa practic în patru tipuri fundamentale: adiția, eliminarea, substituția și rearanjarea. Reactivitatea chimică este aceea care în final determină structura moleculară.

Stereochimia se manifestă în întreaga chimie și se manifestă sub dublu aspect: static sau dinamic. Henri Kagan, profesor la Universitatea din Paris-sud, definea distinct cele două aspecte ale stereochimiei: „*Stereochimia statică* grupează toate datele privind structura moleculelor, adică localizarea în spațiu a atomilor, unii în raport cu ceilalți", iar „*Stereochimia dinamică* privește reactivitatea moleculelor" [38] sau, cum completează această definiție în aceeași lucrare: „Stereochimia dinamică tratează despre proprietățile chimice ale moleculelor în relație cu stereochimia reactanților și a proceselor reacționale" [38].

Pentru a da o reflectare cît mai apropiată de realitatea fizică s-a introdus analiza conformațională de către Barton și Husserl, încununată cu Premiul Nobel în 1969. Aceasta ține seama de trei coordonate, inclusiv unghiul de torsiune, respectiv de toate caracteristicile structurale, statice și dinamice.

Cinetica chimică imprimă caracterul dinamic al modelului, iar structura îi dă reprezentarea sa spațială. Aceasta a arătat cît de mare este diversitatea reprezentărilor geometrice spațiale, care au primit denumiri dintre cele mai bizare, după asemănarea unor obiecte din viața cotidiană (scaun, corabie etc.).

15. Chimia macromoleculară

O prezentare completă a structurii moleculare nu se poate face fără a se ține seama și de masa moleculară. Chimia modernă consideră că masele moleculare inferioare, sub 1000, formează compușii organici, iar peste această greutate se formează macromoleculele sau polimerii, care fac obiectul unei noi discipline în chimie, și anume *chimia macromoleculară.*

Această ramură a chimiei este de dată recentă. Principiile fundamentale ale chimiei macromoleculare au fost elaborate de Hermann Staudinger în jurul anului 1920 și au cunoscut o dezvoltare foarte rapidă și de mari dimensiuni.

Clarificarea mecanismului proceselor de polimerizare, care se împart în două reacții fundamentale, poliadiția și policondensarea, a constituit obiectul unor cercetări vaste. Descoperirea de către Ziegler și Natta a catalizatorilor stereospecifici a contribuit la dezvoltarea marii industrii moderne a polimerilor. În cîteva decenii industria chimică a realizat cantități uriașe de polimeri și îndeosebi materiale plastice, cauciucuri sintetice, fire și fibre chimice.

În domeniul cauciucului sintetic, academician doctor inginer Elena Ceauşescu a elaborat un studiu original pentru polimerizarea izoprenului, un polimer similar cu cauciucul natural, de foarte mare valoare aplicativă. În introducerea lucrării: „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" se arată că a fost necesar să se trateze un număr foarte mare de probleme, şi anume: „natura monomerilor utilizaţi, natura sistemelor de cataliză sau de iniţiere, cinetica reacţiilor de polimerizare, diferitele caracteristici structurale ale polimerilor obţinuţi, comportarea lor la prelucrarea chimică şi mecanică, probleme tehnologice şi economice" [4].

Pentru elaborarea tehnologiilor respective au fost necesare numeroase studii teoretice pe baza cărora se poate realiza un procedeu eficient.

În introducerea lucrării se arată că : „s-au dezvoltat studiile privind caracterizarea structurală prin mijloace fizice şi chimice a catenelor macromoleculare, ca natura şi ordinea aşezării unităţilor de monomer, configuraţia lor spaţială (geometrică şi optică), lungimea medie a catenelor, posibilităţile de rotaţie liberă a catenelor, numărul de ramificaţii etc." [4]

Pe lîngă studiile privind polimerizarea izoprenului cu catalizatori stereospecifici, folosind ca monomer un produs de concentraţie 99%, a cărui obţinere ridică probleme deosebite tehnologice şi economice, academician doctor inginer Elena Ceauşescu a elaborat un procedeu de polimerizare a izoprenului de concentraţie ~25% obţinut prin metode tehnologice mai eficiente.

Tehnologiile originale elaborate au permis trecerea la realizarea instalaţiilor industriale pentru producţia de cauciucuri sintetice din ţara noastră.

Studiile şi cercetările elaborate de academician doctor inginer Elena Ceauşescu se referă în principal la polimerizarea stereospecifică, cel mai important domeniu al chimiei macromoleculare. Într-o lucrare ştiinţifică [5] de mare valoare au fost publicate rezultatele cercetărilor efectuate pentru stabilirea unor metode de purificare a monomerilor şi solvenţilor, a unor procedee de obţinere a polimerilor prin polimerizare stereospecifică şi polimerizare în emulsie, a unor procedee de obţinere a policondensatelor — poliesterii —, precum şi cercetările privind caracteristicile structurale ale polimerilor şi metodele de caracterizare a lor. Lucrarea a fost tipărită în multe ţări din lume şi valoros apreciată de savanţi de renume mondial.

La Institutul politehnic de la Iaşi şi Institutul de cercetări macromoleculare « Petru Poni » academician profesor Cristofor Simionescu a întemeiat o şcoală românească de chimie macromoleculară. Sinteza modernă a unor tipuri de poliuretani, a poliimidelor cunosc deja aplicarea în practică industrială. Împreună cu Cleopatra Vasiliu-Oprea a dezvoltat pe larg o nouă ramură. „Mecanochimia, definită ca ştiinţa transformărilor reciproce ale energiilor mecanice şi chimică, reprezintă un nou domeniu, care deschide largi perspective chimiei macromoleculare" [39]. Sinteza mecanochimică a compuşilor bloc şi grefaţi, ca şi produsele rezultate din interacţiunea mecanică şi chimică, cunosc o largă aplicare în producţia industrială.

Studiile de structură a compuşilor macromoleculari naturali din chimia şi tehnologia celulozei, realizate de academician prof. Cristofor Simionescu împreună cu prof. Vasile Diaconescu, au făcut obiectul unor cercetări originale, apreciate în ţară şi peste hotare. Extinderea cercetărilor în domeniul hîrtiei sintetice, pune bazele unei ramuri de vîrf, cu aplicaţii electrotehnice şi electronice.

Chimia macromoleculară are mari contingenţe cu biologia moleculară, cu o nouă şi foarte importantă ramură—biopolimerii. Acad. prof. Cristofor Simionescu şi Valeria Gorduza au întreprins studii de mare valoare ştiinţifică în această ramură modernă a chimiei macromoleculare, pe care o reprezintă polimerii biocompatibili şi biologic activi. „Procesele biologice sînt controlate şi reproduse de structurile monomoleculare ale mediatorilor specifici. Exemple în acest sens furnizează fenomenele genetice, imunitare, enzimatice, condiţionate de marea specificitate a structurii polimere a receptorilor celulari. Biopolimerii sînt cărămizile de construcţie ale aparatului regenerativ al celulelor (acizii nucleici), transportorilor de oxigen şi bioxid de carbon (hemoglobina) şi aparatului de control al catalizei biochimice (enzimele). Pe de altă parte, de natură macromoleculară sînt şi constituenţii suportului mecanic şi funcţional al organismului viu" [40].

Biopolimerii din domeniul vegetal sînt o sursă importantă pentru realizarea unor produse industriale, de la cauciucurile naturale, la latexurile pentru răşini.

Chimia macromoleculară a devenit o ramură de bază a ştiinţei chimice şi biochimice, a industriei chimice, prin realizarea proceselor de sinteză a polimerilor stereoregulaţi, prin cunoaşterea şi folosirea proceselor de biosinteză naturală a biopolimerilor, a metodelor noi de investigare a structurilor stereochimice şi biomoleculare, prin studierea participării la procesele celulare şi de viaţă în general.

16. Era materialelor sintetice — polimerii

Marile descoperiri ştiinţifice din domeniul chimiei macromoleculare stau la baza apariţiei industriei polimerilor, a materialelor sintetice, care au cunoscut în a doua perioadă a secolului al XX-lea cea mai mare dinamică de dezvoltare dintre toate produsele industriale. Fără aceste produse nu s-ar fi putut realiza nivelul de civilizaţie care a avut drept efect îmbunătăţiri substanţiale în viaţa oamenilor şi a societăţii.

Apariţia producţiei industriale de fire şi fibre artificiale, celulozice, şi apoi de fire şi fibre sintetice, de polimeri naturali şi sintetici, care aveau la bază drept materii prime produse intermediare petrochimice, a dus la o schimbare substanţială în structura materiilor prime pentru industria textilă.

Dacă în 1960, firele şi fibrele naturale reprezentau 78% din structura materiei prime textile, iar cele chimice 22%, după două decenii, în 1980, firele şi fibrele naturale nu mai reprezentau decît 48% şi cele chimice 52%. Prognozele elaborate prevăd

că la sfîrșitul deceniului această proporție va fi de circa 20% la fire și fibre naturale și de 80% la cele chimice. Aceasta arată în mod clar că fără contribuția directă a industriei chimice omenirea nu ar fi rezolvat problema asigurării cu produse textile a populației globului, în creștere exponențială, și a ridicării nivelului de trai al acesteia.

Un salt foarte important a fost realizat de producția de materiale plastice. Dezvoltarea în trei decenii (1950—1980) a producției de materiale plastice, care a crescut de 33 ori, în timp ce producția de oțel a crescut de 4,7 ori, iar producția de aluminiu de 21,3 ori, arată în mod clar tendința de răspîndire rapidă a utilizării materialelor plastice. Dinamica de creștere continuă din prognozele pînă la sfîrșitul mileniului arată că producția de materiale plastice, calculată în volum, va depăși cu mult producția de metale feroase și neferoase.

În producția de cauciuc sintetic se constată aceeași situație. În ultimele două decenii, 1960—1980, cauciucul natural intră în structura produselor de cauciuc cu 44,1%, în 1960, și scade în 1980 la 30%; în aceeași perioadă cauciucul sintetic a crescut de la 45,9% la 70%. Descoperirea cauciucurilor stereospecifice, care îndeplinesc funcțiunile cauciucului natural, va determina în continuare diminuarea utilizării cauciucurilor naturale.

Același fenomen se poate constata și în ceea ce privește produsele de spălare. În 1970 săpunul nu mai reprezenta decît 32,7% din aceste produse, iar 67,3% erau detergenții. În 1978, acest proces de restructurare a produselor de spălare continuă, și săpunul nu mai intră în structura lor decît cu un procent de 26,6%, iar detergenții cu 73,4% [41].

Ar putea fi date și alte exemple, dar acestea sînt suficiente pentru a susține că în a doua parte a secolului al XX-lea am trăit o revoluție a polimerilor, care a răspuns necesităților de ridicare a nivelului de trai al populației globului.

Trecerea la elaborarea biotehnologiilor pentru producția de biopolimeri va lărgi substanțial baza de materii prime petrochimice, care a constituit pînă acum fundamentul chimiei macromoleculare și al industriei de materiale sintetice.

17. Pe căile revoluționare ale viitorului

Chimia ca știință fundamentală a naturii va juca un rol din ce în ce mai mare în elucidarea mecanismului formării structurilor materiei și ale vieții.

În domeniul comun cu fizica particulelor, se va putea clarifica în mai mare măsură formarea structurilor atomice și moleculare. La celălalt pol al existenței către biologie, va avea o contribuție importantă dezvăluirea tainelor vieții. Biochimia și biologia moleculară, din domeniul comun al chimiei macromoleculare, au dezvăluit numeroase procese care ne apropie de cunoașterea mecanismului eredității și al vieții.

Astrochimia împreună cu astrofizica și radioastronomia încep să descifreze structurile materiale existente în univers.

Caracterul de mare aplicabilitate al chimiei a determinat ca chimia industrială să joace un rol de seamă în revoluția industrială contemporană. În ultimele trei decenii industria chimică a cunoscut cel mai mare ritm de dezvoltare din toate ramurile industriale, și numai electronica a depășit-o ca dinamică de dezvoltare. Aceasta se datorește faptului că produsele chimice sînt larg utilizate în toate ramurile industriei și agriculturii, în întreaga viață economico-socială a societății moderne.

În elaborarea directivelor de dezvoltare a economiei socialiste din țara noastră chimia a ocupat un loc de frunte, avînd în ultimele trei decenii cea mai ridicată dinamică de dezvoltare. În anii '70 s-au realizat ritmurile cele mai ridicate. În Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism, aprobat în 1974, la Congresul al XI-lea al P.C.R., se arată: „O puternică dezvoltare va cunoaște industria chimică, care va asigura valorificarea superioară a resurselor de materii prime interne, realizarea unei game largi de produse chimice care să satisfacă pe deplin necesitățile tuturor ramurilor industriei, ale întregii economii naționale. O atenție deosebită va fi acordată satisfacerii cerințelor de îngrășăminte și alte substanțe chimice necesare agriculturii. Se va acționa în direcția dezvoltării producției de fire și fibre sintetice, de cauciuc și materiale plastice, deosebit de necesare economiei țării. Chimia va produce pe cale sintetică noi înlocuitori ai diferitelor materiale cu caracteristici superioare" [3].

În elaborarea planului cincinal și a programului de dezvoltare pentru deceniul în care am intrat aceste directive se reflectă și în faptul că în perioada 1981—1985 ramura care va cunoaște cea mai ridicată dinamică de dezvoltare din economia noastră socialistă va fi chimia. În Raportul la cel de-al XII-lea Congres al Partidului Comunist Român, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, arată că dezvoltarea industriei chimice va cunoaște ritmuri înalte, corespunzătoare sarcinilor stabilite acestei ramuri, de a realiza, în deceniul al nouălea, cel mai înalt nivel de producție pe locuitor: „Industria chimică va înregistra un ritm anual de dezvoltare de aproape 10% — fiind orientată mai hotărît spre valorificarea superioară a materiilor prime și energiei. Menținînd cantitatea de țiței supusă prelucrării la nivelul anului 1980, vom ridica substanțial gradul de chimizare, asigurînd o creștere a producției de materiale plastice de aproape 1,7 ori, a fibrelor și firelor sintetice de 1,8 ori, iar a cauciucului sintetic de circa 1,6 ori. În 1985, producția de îngrășăminte va ajunge la 5 mil. t și se vor asigura integral cantitățile de pesticide necesare agriculturii. O mare atenție trebuie acordată dezvoltării chimiei de sinteză fină și mic tonaj, a producției de medicamente, coloranți, pigmenți organici, produse cosmetice și detergenți. Într-un ritm mai rapid va trebui să se dezvolte chimia anorganică, pe baza resurselor interne, creîndu-se noi materiale necesare economiei naționale" [2].

La multe produse chimice nivelurile au atins pe cel al țărilor dezvoltate chiar din 1980; pe baza prevederilor din planul cincinal 1981—1985, aceste niveluri vor fi realizate și în ramurile de înaltă

valorificare a materiilor prime și a materiilor utilizate în industria chimică.

Acest ritm înalt de dezvoltare a industriei chimice este expresia caracterului revoluționar al dezvoltării generale a țării noastre, care va depăși în acest deceniu nivelul de țară în curs de dezvoltare pentru a atinge nivelul mediu al țărilor dezvoltate.

O sarcină de prim ordin, cu caracter larg revoluționar în tehnologie și producție, o constituie asigurarea de perspectivă cu materii prime a industriei chimice. După ce în secolul al XIX-lea s-au dezvoltat chimia minerală și carbochimia, iar de la jumătatea secolului al XX-lea petrochimia, criza petrolului și criza energetică din anii '70, care vor continua pînă la sfîrșitul mileniului, au pus problema utilizării raționale cu prioritate a resurselor fosile pentru dezvoltarea chimiei și trecerea la alte surse de materii prime renovabile și recuperabile.

Revoluția în biologie este aceea care va asigura biotehnologiile pentru utilizarea biomasei agricole, silvice și acvatice în vederea obținerii materiilor prime pentru industria organică. De asemenea, trecerea la extinderea utilizării microorganismelor pe baza fermentației enzimatice și biosintezei bacteriene poate asigura dezvoltarea producției de medicamente, vitamine, proteine, aminoacizi, enzime.

Industria chimică, petrochimică și biochimică se vor dezvolta în continuare în ritmurile înalte ale ramurilor de vîrf. Și în aceasta constă caracterul revoluționar al chimiei din zilele noastre, pe lîngă contribuția hotărîtoare la descoperirea structurii materiei și a legilor dialectice de transformare continuă a materiei, la descifrarea tainelor vieții, a mecanismului ereditar, a metabolismului, a structurilor materiale ale universului nesfîrșit în dimensiuni și structuri.

Bibliografie

1. NICOLAE CEAUȘESCU: România pe drumul construirii societății socialiste multilateral dezvoltate, vol. 5, Ed. politică, București, 1971, p. 86.
2. NICOLAE CEAUȘESCU: Raport la cel de-al XII-lea Congres al Partidului Comunist Român, Ed. politică, București, 1979, p. 29—30
3. * * * Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism. Ed. politică, București, 1975, p. 72.
4. ELENA CEAUȘESCU: Polimerizarea stereospecifică a izoprenului, Ed. Academiei R.S.R., București, 1979, p. 13.
5. ELENA CEAUȘESCU: Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari, Ed. Academiei R.S.R., București, 1974.
6. MARX, K., Capitalul, vol. I. Ed. politică, București, 1960, p. 497.
7. ENGELS, FR., Dialectica naturii, Ed. politică, București, 1959, p. 168, 176.
8. ENGELS, FR., Dialectica naturii, Ed. politică, București, 1959, p. 12, 181, 186, 276—277.
9. LOCKEMANN, G., Histoire de la Chimie, Dunod, Paris, 1962, p. 2.
10. CONSTANTINESCU, GR., HAȚIEGANU, ME., Plantele medicinale, Ed. medicală, București, 1979, p. 14—16.
11. PETROVANU, M., HERȘCOVICI, M., Istoria chimiei, Ed. didactică și pedagogică, București, 1967, p. 44.
12. READ, J., De l'alchimie à la chimie, Fayard, Paris, 1959, p. 45, 178—179.
13. HEISENBERG, W., Physique et philosophie. Albin Michel, Paris, 1961, p. 110—111, 170—171.
14. LAVOISIER, A. L., Extraits du Traité élémentaire de chimie presentes par Henri Mintias, Gauthiers-Villars, Paris, 1964, p. 14—15.
15. LOMONOSOV, V. M., Lucrări științifice alese, Ed. Academiei R.P.R., București, 1951, p. 22.
16. ROSMODRUC. J., De Thales à Einstein, Editions Etudes vivantes, Paris, 1979, p. 102.
17. COOPER, G. D., La clasification périodique des éléments chimiques, Dunod, Paris, 1967, p. 55, 109.
18. * * * Călătorie în lumea elementelor — lucrare colectivă a chimiștilor sovietici, Ed. științifică, 1961, p. 41.
19. GOLDANSKI, J. P., Elemente noi în sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev, Ed. tehnică, București, 1957, p. 11—14.
20. MURGULESCU, G. I., Introducere în chimia fizică, vol. 1. Atomi, molecule, legături chimice, Ed. Academiei R.S.R., București, 1976, p 54.
21. * * * Operele principelui Demetriu Cantemiru, Tomu II, Descrierea Moldovei, București. Tipografia Curții (lucrătorii asociați), 1875, p. 27. Biblioteca Academiei R.S.R.
22. TECLU, N., Despre elementele chimice (În: Almanahul Soc. Acad. „România-jună" din Viena, 1888). Biblioteca Academiei R.S.R.
23. PERRIN, J., Les atomes, a 4-a ediție revăzută, Librărie Felix Alcan, 1914, p. 123, 221, 295, 393.
24. * * * La Physique, Les dictionnaire du savoir moderne, Denöel, Paris, 1971, p. 499.
25. PERRIN, J., Atomii, Editura de stat, 1949, p. 209—210.
26. HEISENBERG, W., La physique du mojare atomique, Albin Michel, Paris, 1954, p. 33, 68.
27. BOHR, N., Les spectres et la structure de l'atome, Hermann, Paris, 1923, p. 31—37, 89, 110.
28. BORN, M., Structure atomique de la mathiére, Armand Colin, Paris, 1971, p. 119.
29. URSU, I., Energia atomică, Ed. științifică, București, 1973, p. 20, 21.
30. FERMI, L., Le Histoire de l'énergie atomique, Fernand Natan, Paris, 1964, p. 33—34.
31. DE BROGLIE, L., Recherches d'un demi-siècle, Albin Michel, Paris, 1976, p. 48.
32. DAUDEL, R., Théorie quantique de la Liaison chimique, Presses Universitaires de France, Paris, 1971, p. 7.
33. BACHELARD, G., Le matérialism rationnal, Presses Universitaires de France, Paris, 1972, p. 188, 213.
34. PULLMAN, B., La structure moléculaire, Presses Universitaires de France, Paris, 1962, p. 8, 37.
35. PAULING, L., Chimie generală, Ed. științifică, București, 1972, p. 37.
36. NATTA, G., FARINA, M., Stéréochimie. Molécules, Masson, Paris, 1971, p. 5, 45, 59, 104.
37. BADEA, FL., KEREK, FR., Stereochimia, Ed. științifică, București, 1974, p. 10, 40—41.
38. KAGAN, H , La stéréochimie organique, Presses Universitaires de France, Paris, 1975, p. 8—9, 171.
39. SIMIONESCU, CR., VASILIU-OPREA, CL., Mecanochimia compușilor macromoleculari, Ed. Academiei R.S.R., București, 1967, p. 11.
40. SIMIONESCU, CR., GORDUZA, V., Polimeri biocompatibili și biologic activi, Ed. Academiei R.S.R., București, 1980, p. 15.
41. * * * Soap, Perfumery, Cosmetics, oct. 1980, p. 585.
42. MARCARD, R., De la pierre philosophale à l'atome, Plon, Paris, 1959.
43. LOT, F., „Jean Perrin", Ed. științifică, București, 1967.
44. KONDRATIEV, N. V., La structure des atomes et des molecules, Masson, Paris, 1964.
45. BARROW, M. G., Structure des molecules. Ed. Science, Paris, 1969.
46. DELATTRE, V., L'évolution des systèmes moleculaires, Maloine-Doin, Paris, 1971.
47. BĂLAN, ȘT. (coordonator), Dicționar cronologic al științei și tehnicii universale, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1979.
48. * * * Personalități ale științei — Mic dicționar, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977.
49. ALBU, D. C., BREZEANU, M., Mica enciclopedie de chimie. Ed. enciclopedică română, București, 1974.
50. * * * Histoire générale des sciences. La science antique et médiévale, Presses Universitaires de France, Paris, 1957.
51. MUSSET, P., LLORET, A., Dictionaire de l'atome, Larousse, Paris, 1964.

IUSTIN ROGOZ

Industria de îngrăşăminte chimice în România. Realizări şi perspective

D.C. 631.8

The chemical fertilizer output has grown in the last 15 years at a high rate reaching in 1980 the level of 2,451 thousand tons active ingredient (nitrogen, phosphorus and potassium) as compared to 293 thousand tons in 1965. The quality, grades and concentration in active ingredients have been improved. The Romanian research and engineering activity as well as the machine building industry have gradually increased their contribution in accomplishing plants based on original technologies. The harmonious distribution of the production capacities within the 10 fertilizer complexes on the territory of the country is presented. The main projects of the chemical fertilizer sector in the period 1981—1985 are discussed. In 1985 the output will reach 4.05 million tons active ingredient and during the entire period 1981—1985 11.64 million tons active ingredient will be supplied to agriculture. Stress will be laid on a better utilization of the existing capacities, the reduction of natural gas and energy consumptions and of imported raw materials, on turning to good account of subproducts, the improvement of product quality and reduction of cost price.

Д.К. 631.8

Производство химических удобрений возросло за последние 15 лет в очень высоком темпе, доидя в 1980 г. до 2451 тысячи тонн активного вещества (азот, фосфор и калий), по сравнению с 293 тысячами тонн в 1965 г. Повысилось качество и концентрация в активном веществе различных сортов. Возрос вклад собственных научно — исследовательских и конструкторских организаций, как и машиностроительной промышленности в разработку собственных технологий и строительство новых установок. Описывается рациональное расположение на территории страны производственных мощностей в рамках 10 существующих комбинатов. Перечисляются главные объективы в области химических удобрений на период 1981—1985. В 1985 г. производство достигнет 4,05 мил. тонн активного вещества, а за весь период 1981—1985 сельское хозяйство получит 11,64 мил. тонн А. В. Особое внимание будет уделяться лучшему использованию существующих мощностей, сокращению расхода природного газа, электроэнергии и импортного сырья, использованию побочных продуктов производства, улучшению качества продуктов и снижению себестнймости.

Industria de îngrăşăminte chimice a cunoscut o puternică dezvoltare în România în ultimii 15 ani, ca urmare a atenţiei prioritare acordate acestui sector de activitate care are menirea să asigure necesarul de îngrăşăminte chimice al agriculturii noastre socialiste, precum şi importante disponibilităţi pentru export.

Creşterea producţiei agricole şi zootehnice în condiţiile ţării noastre cu o suprafaţă agricolă limitată şi cultivată în întregime, nu se poate concepe fără aplicarea tehnologiilor intensive, prin administrarea îngrăşămintelor chimice în primul rînd, precum şi a altor produse chimice, ca: pesticide, erbicide, fungicide, medicamente de uz veterinar, biostimulatori de creştere etc. Este cunoscut şi verificat pe plan mondial faptul că în cadrul tehnologiilor aplicate în agricultură, chimizarea are o contribuţie de peste 50% în obţinerea sporului de producţie la hectar.

Îngrăşămintele chimice asigură elementele nutritive de bază de care plantele au nevoie, şi anume: azotul, fosforul şi potasiul. În condiţiile ţării noastre, specificul de soluri şi culturi agricole reclamă asigurarea echilibrată a elementelor nutritive de bază, într-un raport anumit, care în medie pe ţară este: $N : P_2O_5 : K_2O = 1{,}9 : 1 : 0{,}4$.

IUSTIN ROGOZ, adjunct al ministrului industriei chimice.

Materiile prime de bază pentru obţinerea îngrăşămintelor chimice sînt gazul metan pentru cele cu azot, rocile fosfatice şi minereurile de potasiu pentru celelalte două elemente nutritive. România dispunînd de resursele necesare de gaz metan şi-a dezvoltat o puternică industrie de îngrăşăminte cu azot, peste necesităţile de consum intern, creînd astfel disponibilităţi importante pentru export, care să compenseze importul materiilor prime pentru îngrăşămintele cu fosfor şi potasiu.

Nivelele de producţie realizate, repartiţia producţiei şi ritmul înalt de dezvoltare a industriei de îngrăşăminte chimice sînt ilustrate cu cifre în tabelul 1 şi graficul din figura 1, în care pe lîngă îngrăşămintele chimice propriu-zise se arată şi dezvoltarea producţiei de amoniac, materia primă de bază pentru fabricarea îngrăşămintelor cu azot.

În legătură directă cu producţia de îngrăşăminte chimice s-a dezvoltat corespunzător şi producţia de acid sulfuric, acid fosforic şi acid azotic, produse care în marea lor majoritate sînt intermediari în obţinerea îngrăşămintelor.

Într-o schemă bloc-simplificată (fig. 2) se prezintă fluxul tehnologic al producerii îngrăşămintelor chimice în România din care rezultă sfera de activitate, amploarea şi complexitatea industriei de îngrăşăminte chimice, precum şi sortimentele de bază puse la dispoziţia agriculturii şi la export.

Tabelul 1

DINAMICA PRODUCȚIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ȘI AMONIAC

	UM	1965	1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980
Îngrășăminte chimice (100% substanță activă)	mii t	293	895	1729	1 869	1981	2461	2522	2451
	%	100	305	590	638	676	840	861	836
din care: — cu azot (100% N)	mii t	166	647	1292	1 331	1381	1723	1738	1707
	%	100	390	778	802	832	1038	1047	1028
— cu fosfor (100% P_2O_5)	mii t	127	244	404	493	548	660	709	687
	%	100	192	318	388	431	520	558	541
Amoniac de sinteză	mii t	265	963	1895	2 018	2180	2746	2837	2732
	%	100	363	715	761	823	1036	1070	1031

Din afara sectorului de îngrășăminte chimice creat special în acest scop, mai rezultă îngrășăminte chimice și din alte fabricații, ca produse secundare. Se menționează pe această linie sulfatul de amoniu rezultat de la fabricația caprolactamei și a polimetacrilatului de metil precum și de la cocserii.

Industria de îngrășăminte chimice care era reprezentată în anul 1948 de o singură fabrică de profil (Uzina chimică — Valea Călugărească) cu o capacitate anuală de 1 100 t superfosfat simplu a ajuns ca în prezent să numere 10 mari combinate chimice, adevărate complexe industriale realizate la nivel tehnic mondial în ceea ce privește tehnologiile, capacitatea liniilor de producție, gradul de mecanizare și automatizare. Aceste combinate chimice sînt repartizate pe teritoriul țării cît se poate de rațional (Craiova, Turnu Măgurele, Arad, Slobozia, Făgăraș, Tîrgu Mureș, Piatra Neamț, Bacău, Valea Călugărească, Năvodari) atît din punct de vedere al posibilităților de asigurare cu materii prime, utilități și personal, cît și din punct de vedere al repartizării economice a produselor la consumatori.

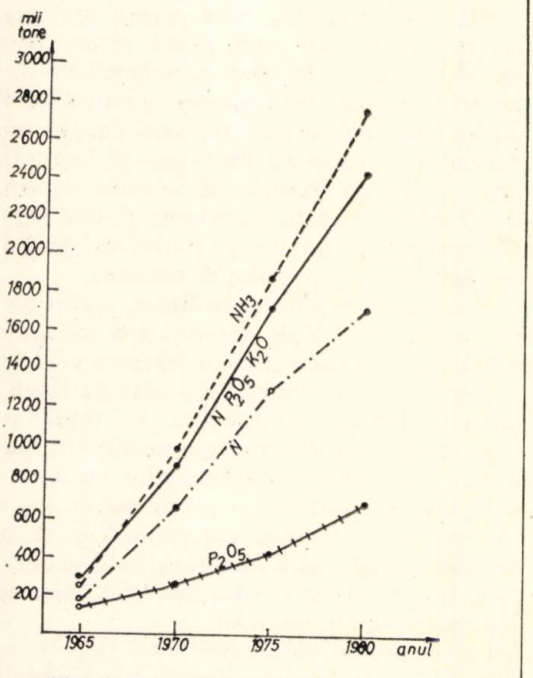


Fig. 1. Dinamica producției de:
— îngrășăminte chimice 100% SA ($N + P_2O_5 + K_2O$)
— îngrășăminte cu azot 100% N
— îngrășăminte cu fosfor 100% P_2O_5
— amoniac (NH_3)

În cincinalul 1976 — 1980 s-au alocat fonduri însemnate pentru investițiile din sectorul de îngrășăminte chimice. S-au pus în funcțiune în această perioadă, importante capacități noi de producție, dintre care se menționează: Combinatul de îngrășăminte chimice Arad cu instalații de amoniac, acid azotic, îngrășăminte complexe NPK și azotat de amoniu, Combinatul de îngrășăminte chimice Bacău cu instalații de amoniac, uree, acid sulfuric, acid fosforic și diamoniufosfat, precum și noi instalații de amoniac, îngrășăminte NPK, azotat de amoniu, superfosfat simplu, acid sulfuric, acid azotic etc. la combinatele existente de la Făgăraș, Craiova, Tg. Mureș, Tr. Măgurele și Valea Călugărească.

În stadiu avansat de construcții se găsesc noi instalații de amoniac și uree la combinatele de îngrășăminte chimice de la Arad și Slobozia.

În tabelul 2 se prezintă capacitățile de producție de îngrășăminte chimice din țara noastră.

Producția de îngrășăminte chimice 100% substanță activă a crescut în anul 1980 de peste 1,4 ori față de nivelul anului 1975 și de peste 8,3 ori față de nivelul anului 1965.

Cantitatea medie anuală de îngrășăminte chimice administrată la un hectar teren arabil a fost de 112 kg, față de 77 kg în cincinalul anterior.

Creșterea cantitativă a fost însoțită de un important salt calitativ atît în ceea ce privește diversificarea sortimentelor, cît și în privința concentrației de substanță activă. În anul 1980, de exemplu, s-au produs peste 20 tipuri de îngrășăminte chimice, iar alte 30 de sortimente, simple și complexe, cu și fără microelemente, sub formă solidă sau lichidă, se aflau în cercetare și în faza de omologare.

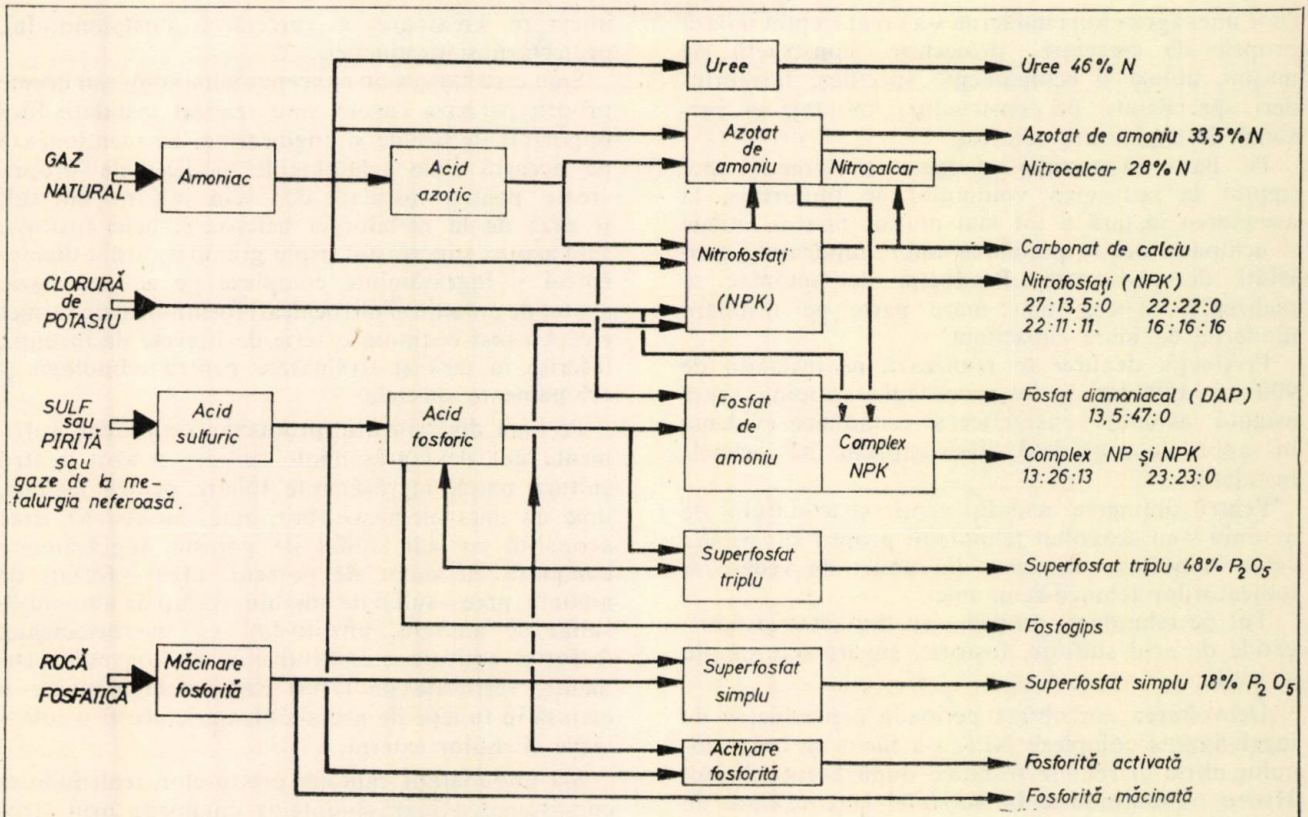


Fig. 2. Fluxul de fabricare a îngrășămintelor chimice.

Tabelul 2

CAPACITĂȚILE DE PRODUCȚIE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE DIN ȚARA NOASTRĂ (mii tone)

Nr. crt.	Sortiment	N	P_2O_5	K_2O	Total SA	%	SF
	A. Îngrășăminte simple						
1	Superfosfat simplu	—	140	—	140	3,4	824
2	Superfosfat triplu	—	225	—	225	5,4	505
3	Uree	1 380	—	—	1 380	33,3	3 000
4	Azotat de amoniu (inclusiv nitrocalcar)	842	—	—	842	20,3	2 440
5	Sulfat de amoniu	82	—	—	82	2,0	330
	Total A:	2 304	365	—	2 669	64,4	7099
	B. Îngrășăminte complexe						
6	NPK (atac sulfuric)	65	124	21	210	5,1	380
7	NPK (atac nitric)	600	400	140	1 140	27,5	2 760
8	DAP	28	100	—	128	3,0	213
	Total B:	693	624	161	1 478	35,6	3 353
	Total general:	2 997	989	161	4 147	100	10 452

Ponderea îngrășămintelor complexe în totalul producției de îngrășăminte chimice a ajuns în anul 1980 la 36% iar concentrația medie a substanței active a crescut continuu ajungînd în anul 1980 la 37,3%, În cadrul îngrășămintelor cu azot simple s-a acordat o prioritate deosebită fabricației de uree, care este îngrășămîntul cu cea mai mare concentrație în substanță activă și cu cele mai bune proprietăți fizico-chimice. Creșterea concentrației în elemente nutritive a îngrășămintelor chimice, precum și a ponderii îngrășămintelor complexe a creat agriculturii importante avantaje tehnico-economice: reducerea volumului de muncă și a cheltuielilor de ambalare, manipulare, transport, depozitare și administrare, concomitent cu sporirea eficacității acestora.

Pentru realizarea industriei de îngrășăminte chimice din țara noastră în vederea satisfacerii cerin-

țelor unei agriculturi moderne s-a creat treptat o bază proprie de cercetare, proiectare, construcții de mașini, utilaje și echipamente specifice, întreprinderi specializate de construcții și montaje și personal de exploatare calificat.

Pe baza experienței cîștigate s-a trecut apoi treptat la reducerea volumului de importuri, la asimilarea în țară a tot mai multor mașini, utilaje și echipamente, la preluarea unor importante activități de proiectare. Producția de amoniac se realizează în cea mai mare parte pe instalații moderne de mare capacitate.

Producția de uree se realizează pe instalații de 900 și 1300 t/zi prin procedeul stripping, care asigură avantaje energetice și economice evidente în raport cu procedeul clasic aplicat pe primele instalații.

Pentru obținerea acidului azotic și azotatului de amoniu s-au dezvoltat tehnologii proprii superioare celor importate anterior din punct de vedere al indicatorilor tehnico-economici.

Tot pe tehnologii proprii s-au dezvoltat și fabricațiile de acid sulfuric, fosforic, superfosfat simplu și triplu.

Dezvoltarea din ultima perioadă a producției de îngrășăminte complexe NPK s-a făcut pe linia atacului nitric al rocilor fosfatice după licența Norsk Hydro, renunțîndu-se în acest fel la consumul de sulf pentru acidul sulfuric utilizat anterior la atacul rocilor fosfatice. Pe această tehnologie s-au realizat 4 unități de producție, fiecare cu o capacitate de producție exprimată în P_2O_5 de 100 000 t/an, ultimele trei reproducîndu-se în țară după modelul importat. Trei din aceste unități s-au integrat între instalațiile existente de acid azotic și azotat de amoniu, realizîndu-se astfel și importante economii de investiții.

Cercetarea românească desfășurată în cadrul Centrului de cercetări pentru îngrășăminte chimice-Craiova și la grupele de cercetări de pe lîngă combinatele de îngrășăminte chimice, sub coordonarea Institutului central de cercetări chimice, s-a axat pe următoarele direcții mai importante:

— crearea de tehnologii proprii de fabricație, îngrășăminte și catalizatori;

— diversificarea sortimentelor fabricate pe instalații existente;

— îmbunătățirea calității produselor;

— recuperarea și valorificarea deșeurilor și subproduselor de fabricație;

— reducerea consumurilor de combustibil și energie;

— reducerea poluării mediului în industria de îngrășăminte chimice.

Tehnologiile cercetate în laborator și pilotate în industrie au fost transpuse apoi la scară industrială — prin contribuția puternicului detașament de proiectanți din cadrul Institutului de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică (I.I.T.P.I.C.) — care și-a adus un aport esențial de concepție inginerească proprie.

Catedrele de învățămînt superior de profil au participat, de asemenea, la crearea industriei noastre de îngrășăminte chimice, realizîndu-se practic o integrare creatoare a cercetării, învățămîntului, proiectării și producției.

S-au cercetat și s-au conceput tehnologii sau licențe proprii pe baza cărora s-au realizat instalații fără importuri de licențe și engineering. Se menționează pe această linie tehnologiile și licențele proprii create pentru instalații de: acid sulfuric din sulf și gaze de la metalurgia neferoasă, acid fosforic, acid azotic, superfosfat triplu granulat, fosfat diamoniacal și îngrășăminte complexe pe această bază, azotat de amoniu și nitrocalcar, fosfat dicalcic furajer etc. Au fost obținute o serie de brevete de invenții, înscrise în țară și străinătate pentru tehnologii și echipamente speciale.

Pe linia diversificării producției s-au creat sortimente noi de îngrășăminte lichide cu azot pentru cultura mare, îngrășăminte foliare pentru legume, uree cu microelemente (bor, zinc, molibden), uree acoperită cu sulf, sulfat de potasiu, îngrășăminte complexe cu sulfat de potasiu, uree — fosfați de amoniu, uree—sulfat de amoniu, fosfați de amoniu — sulfat de amoniu, nitrofosfați cu microelemente, fosforită activată etc. Producția acestor noi sortimente, verificate pe loturi experimentale, poate fi extinsă în funcție de necesitățile agriculturii și solicitările clienților externi.

S-a îmbunătățit calitatea produselor, realizîndu-se condiționarea îngrășămintelor complexe prin stropire cu Deroplast (alchil-aril-sulfonați de sodiu) și pudrare cu diatomit sau vicamit și condiționarea ureei prin stropire cu formaldehidă. Se aplică și se va extinde recuperarea și valorificarea fluorului sub formă de criolit și fluorură de calciu.

Sînt în experimentare amonizatoare speciale în cadrul fabricației de îngrășăminte complexe, care simplifică tehnologia și echipamentele, reducînd totodată consumul de energie.

La realizarea industriei de îngrășăminte chimice s-a acordat o atenție deosebită problemelor de protecție a mediului înconjurător, luîndu-se măsuri pentru evitarea poluării peste normele admise a apelor, a aerului, a solului, precum și pentru evitarea poluării fonice. Pe această linie, pe baza cercetărilor proprii și a proiectării pe concepție proprie s-au creat tehnologii, instalații și aparatură specială, ca, de exemplu:

— instalație de acid azotic care elimină sub 100 p.p.m. NO_x în gazele finale;

— instalație de acid sulfuric cu dublă absorbție care mărește randamentul de conversie la 99,5—99,7%;

— soluții îmbunătățite de spălare a gazelor, noi tipuri de scrubere cu eficiență sporită, care măresc randamentele de captare a fluorului și a prafurilor;

— procedeu de epurare biologică a apelor reziduale dezvoltat la Combinatul chimic Făgăraș și aplicat apelor cu conținut de uree, ioni nitric și amoniu;

— soluții tehnice de recirculare a apelor impure în cadrul instalațiilor de nitrofosfați, acid sulfuric, fosfat diamoniacal, superfosfat triplu etc., reducîndu-se în acest fel apele impure trimise la canal sau la instalațiile de epurare și pe de altă parte reducîndu-se corespunzător consumul de apă proaspătă de răcire.

Pe baza experienței acumulate în proiectarea, realizarea și exploatarea instalațiilor de îngrășăminte chimice, a cercetărilor și brevetelor proprii s-a ajuns ca în acest sector de activitate să se treacă de la importuri complexe la exporturi complexe de tehnologii și instalații către țările în curs de dezvoltare, participînd astfel la transferul de tehnologii în acest domeniu. Se menționează pe această linie instalațiile livrate și puse în funcțiune în străinătate pînă acum în domeniul îngrășămintelor:

— acid sulfuric în Turcia, la Samsun și în Egipt, la Abu Zaabal;

— superfosfat simplu granulat în Turcia la Elazig;

— complex de îngrășăminte (acid sulfuric, acid fosforic și superfosfat triplu) în Siria, la Homs.

Specialiști români din industria de îngrășăminte, din cercetare, proiectare și producție și-au adus contribuții de seamă pe linie de colaborare internațională, conlucrînd în acest domeniu cu instituții internaționale de prestigiu: UNIDO, BIRD, FAO, TVA, Federația arabă a producătorilor de îngrășăminte chimice etc.

Dacă se are în vedere amploarea și complexitatea instalațiilor specifice industriei de îngrășăminte chimice și în special ritmul alert în care s-a dezvoltat această industrie, se poate face afirmația că realizările din ultimii 15 ani în acest domeniu sînt deosebit de meritorii și la nivelul tehnicii mondiale.

În noul cincinal 1981—1985 sarcinile care stau în fața industriei de îngrășăminte chimice sînt deosebit de mobilizatoare, la nivelul potențialului tehnico-productiv creat și al priceperii și posibilităților acumulate de zecile de mii de lucrători din acest domeniu.

Directivele Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român prevăd ca în domeniul îngrășămintelor chimice să se ajungă în anul 1985 la un nivel de producție care să asigure cerințele agriculturii într-un raport corespunzător condițiilor specifice din țara noastră privind elementele nutritive de bază: azotul, fosforul, potasiul și alte elemente ca sulful, borul și manganul.

Sarcini concrete privind dezvoltarea sectorului de îngrășăminte chimice sînt cuprinse și în Programele-directivă adoptate de Congresul al XII-lea al Partidului Comunist Român cu privire la cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică și introducerea progresului tehnic și în domeniul energiei în perioada 1981—1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000, precum și în Planul național unic de dezvoltare economico-socială a României și în Planul de dezvoltare a agriculturii în perioada 1981—1985 privind modernizarea tehnologiilor și reducerea consumului de energie și combustibili.

La nivelul anului 1985 producția de îngrășăminte chimice va trebui să ajungă la 4,05 mil. t substanță activă, să asigure cerințele agriculturii într-un raport corespunzător condițiilor specifice de sol și culturi. precum și disponibilități pentru export. Acest nivel de producție reprezintă de peste 1,65 ori producția realizată în anul 1980. Ritmul de creștere a producției depășește pe cel realizat în cincinalul precedent și care a fost de 1,41.

În cincinalul 1981—1985 se vor livra agriculturii 11,64 mil. t îngrășăminte chimice 100% substanță activă (azot, fosfor și potasiu).

Creșterea de producție va trebui să se realizeze în cea mai mare parte pe instalațiile existente prin folosirea mai bună a capacităților de producție.

Rezultă că atenția deosebită trebuie îndreptată în acest cincinal pe consolidarea instalațiilor puse în funcțiune în vederea asigurării funcționării lor la nivelul capacităților și indicatorilor proiectați.

Îngrășămintele cu azot, prin fabricația de amoniac, reprezintă cel mai mare consumator de gaz natural al industriei chimice și un important consumator de energie electrică. În actuala conjunctură de criză energetică mondială, un accent deosebit trebuie pus pe reducerea consumului de gaz natural și energie electrică. În acest scop sînt în derulare măsurile vizînd:

— modernizarea instalațiilor în scopul reducerii consumurilor energetice, în primul rînd de gaz natural, combustibil și energie electrică. Prioritate absolută va trebui acordată pe această linie instalațiilor de amoniac, pe departe cele mai mari consumatoare de energie;

— recuperarea tuturor resurselor energetice secundare inventariate care în noua conjunctură se justifică a fi recuperate din punct de vedere economic;

— asigurarea continuității fabricației prin îmbunătățirea sistemului de exploatare, întreținere și reparații utilaje. Se știe că la porniri și opriri se consumă cantități importante de gaz natural și energie electrică care nu se regăsesc în producție și care duc la depășirea consumurilor specifice.

Se menționează că pentru reducerea consumurilor energetice la fabricația amoniacului s-a constituit un colectiv de specialiști din cercetare — proiectare — producție care are sarcina să inițieze cercetările și studiile necesare.

Pentru fabricațiile care utilizează materii prime din import, roci fosfatice și săruri de potasiu, de exemplu, atenția va trebui îndreptată spre reducerea consumurilor specifice, mărirea randamentelor instalațiilor, precum și recuperarea subproduselor rezultate din fabricație etc.

În continuare se iau măsuri pentru creşterea eficienţei fabricaţiilor prin recuperarea şi valorificarea subproduselor şi emisiunilor poluante ale mediului.

În această direcţie sînt elaborate programe cu privire la:

— recuperarea fluorului poluant degajat în fabricaţia îngrăşămintelor cu fosfor, sub formă de produse utile (criolit, fluorură de calciu);

— valorificarea bioxidului de carbon subprodus în fabricaţia amoniacului, fosfogipsului subprodus în fabricaţia acidului fosforic, a carbonatului de calciu subprodus în fabricaţia nitrofosfaţilor şi a cenuşilor de pirită subprodus în fabricaţia acidului sulfuric;

— recuperarea şi valorificarea unor produse care actualmente se pierd cu apele reziduale sau cu emisiunile în atmosferă, punînd şi probleme de cheltuieli pentru depoluare (ex. bioxid de sulf, oxizi de azot, amoniac, prafuri de produse, ioni valoroşi dizolvaţi în apele reziduale etc.);

— recuperarea elementelor utile din catalizatorii uzaţi.

Se acordă în continuare o atenţie sporită diversificării şi îmbunătăţirii calităţii îngrăşămintelor (îmbunătăţirea granulometriei, condiţionarea mai eficientă pentru reducerea tendinţei de aglomerare etc) în vederea creşterii eficienţei acestora.

Pentru creşterea randamentelor de reacţie, reducerea pierderilor de presiune în reactoarele catalitice, reducerea presiunilor de lucru, în scopul reducerii în final a consumurilor energetice, se va acorda o atenţie deosebită cercetărilor pentru îmbunătăţirea performanţelor catalizatorilor actuali, pentru crearea de noi catalizatori cu activitate superioară, mai puţin sensibili la otrăvuri, cu proprietăţi mecanice şi viaţă de lucru superioare.

Conştienţi de faptul că cincinalul în care am păşit reprezintă un salt calitativ important în munca noastră, pentru a face faţă sarcinilor ce ne revin, va trebui să acţionăm cu mai multă iniţiativă, curaj şi răspundere fiecare pe locul său de muncă.

Realizările industriei de îngrăşăminte chimice se înscriu pe linia măreţelor succese obţinute în dezvoltarea industriei, agriculturii, ştiinţei şi culturii, constituind o minunată manifestare a forţei creatoare a întregului popor, a hotărîrii sale nestrămutate de a traduce în viaţă obiectivele grandioase ale politicii ştiinţifice a Partidului Comunist Român.

Un merit deosebit în orientarea dezvoltării economiei noastre naţionale, a întregii societăţi, în condiţiile complexe ale vieţii internaţionale actuale revine secretarului general al partidului, preşedintele Republicii, tovarăşul Nicolae Ceauşescu care a adus şi aduce o contribuţie esenţială la elaborarea programelor noastre, a politicii economice, a întregii politici de construcţie socialistă.

* * *

ION TEOREANU

Cercetări și realizări în industria materialelor de construcții

D.C. 691(09)

The dynamism and the qualitative-structural mutations of the building material industry in our country, especially during the last decade are pointed out. In this context, it is shown that scientific research had an important contribution concerning the increase of the quality and quantity level of production, the accomplishment of the investment program, the continuous improvement of the living standard, the growth of material and technology exportation. Outstanding results have been obtained in various fields of the science and technology of silicates and oxide compounds both concerning the clarification of some theoretical aspects on material structure, kinetics and mechanism of various processes and the solutioning of practical problems, some of them industrially applied and others in course of industrial experimentation. The most important directions and preoccupations of scientific research, technological development and introduction of technical progress in the present Five-Year Plan are also mentioned.

Д.К. 691(09)

В работе подчеркивается динамизм и качественно-структурные изменения, происходившие в области строительных материалов в нашей стране, особенно за последнее десятилетие. В этом контексте указывается, что научные исследования внесли существенный вклад в повышение качественного и количественного уровня производства, в осуществление программы инвестиций, непрерывное повышение качества жизни, увеличение экспорта материалов и технологий. Получены существенные результаты в самых различных областях науки и технологии силикатов и окисных производных, как в отношении выяснения некоторых теоретических особенностей структуры материалов, кинетики и механизма различных процессов, так и в отношении решения некоторых практических вопросов. Часть этих результатов внедрена уже в промышленности, другие находятся на стадии промышленной проверки. Указываются, также, ориентировки и главные задачи научного исследования, технологического развития и внедрения технического прогресса на нынешнюю пятилетку (1981—1985).

Industria materialelor de construcții din țara noastră se caracterizează printr-un puternic dinamism — producția industrială obținută în anul 1980 fiind de 15 ori mai mare decît cea din anul 1960 prin ample mutații structurale și calitative, care au determinat accelerarea procesului de înnoire a tehnologiilor și produselor.

În contextul direcțiilor definite de documentele de partid și de stat, al indicațiilor primite cu ocazia numeroaselor dialoguri de lucru avute de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, cu specialiștii și cadrele de conducere din industria materialelor de construcții, a rezultat o serie de orientări, tendințe și obiective, mai ales calitative, din care unele au devenit operaționale, iar altele vor constitui subiecte ale cercetării, ingineriei tehnologice și aplicării practice în anul 1981 și în anii următori.

Principalele direcții de acțiune spre care s-a orientat activitatea de cercetare științifică și de introducere a progresului tehnic în industria materialelor de construcții au vizat: transferul tehnologic masiv de activitate de șantier la cea de fabrică; reducerea greutății construcțiilor; degrevarea volumului mare de transporturi prin optimizarea amplasării unităților de producție și valorificarea resurselor locale de materiale de construcții; valorificarea unor surse de materii prime și materiale recuperabile; reducerea consumului de energie electrică și combustibil; investigarea și proiectarea de noi tehnologii de concepție proprie; îmbunătățirea principalelor tehnologii existente; reproiectarea și realizarea de noi materiale și elemente componente ale construcțiilor cu caracteristici tehnico-funcționale superioare; tipizarea produselor, tehnologiilor și construcțiilor.

În cincinalul 1976—1980 au fost realizate și asimilate în producție peste 250 de produse și tehnologii noi sau modernizate, unele dintre acestea fiind la nivelul celei mai avansate tehnici.

Practic, întreaga bază materială a industriei materialelor de construcții a fost asigurată prin contribuții proprii și originale, eliminîndu-se importul de tehnologii și valorificîndu-se baza de materii prime de care dispune țara noastră.

Cercetarea științifică românească din domeniul materialelor de construcții a avut o contribuție importantă la creșterea nivelului cantitativ și calitativ al producției, la realizarea programului de investiții, la ridicarea continuă a calității vieții, la creșterea exportului de materiale și tehnologii.

S-au obținut rezultate deosebite în cele mai diverse domenii ale științei și tehnologiei silicaților și compușilor oxidici, în ceea ce privește elucidarea unor aspecte teoretice referitoare la structura materialelor, cinetica unor procese sau mecanisme de reacție care stau la baza diferitelor procese, și s-a obținut o gamă foarte largă de rezultate practice, unele aplicate industrial, altele în curs de aplicare sau experimentare industrială.

S-a accelerat ritmul de aplicare în industrie a rezultatelor cercetărilor, în mod deosebit a celor care vizează valorificarea superioară a unor materiale

ION TEOREANU, vicepreședinte, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie — București.

sau resurse energetice secundare, precum și a celor referitoare la raționalizarea consumurilor energetice și la obținerea de noi produse cu caracteristici superioare, fie din punctul de vedere al consumurilor de energie înglobată, fie al proprietăților sau al ariei lor de utilizare.

Multe dintre tehnologiile cercetate și elaborate au avut ca obiect obținerea de noi produse, cum ar fi: cimenturile pentru sonde de mare adîncime și sonde cu combustie, cimentul cu conținut ridicat de zgură, cimentul de anhidrid sau cimenturile expansive, piese din transilvanit pentru industria constructoare de mașini, fibrele de sticlă pentru betoane sau sticla laser.

În industria cimentului s-a acționat pentru realizarea și punerea în funcțiune a liniilor de mare capacitate, cu cuptoare de 3000 t clincher/zi, pe procedeul uscat, echipate cu utilaje de mare productivitate și conducere automată a procesului tehnologic. În cincinalul 1981—1985, două linii tehnologice vor fi echipate cu instalații de precalcinare, realizate pe baza cercetărilor proprii (fig. 1); de remarcat faptul că, la aceleași dimensiuni ale cuptoarelor de clincheri, se va obține o productivitate de aproape două orl mai mare.

În domeniul producției de panouri mari, cercetările au condus la realizarea unor elemente de construcții cu grad ridicat de finisare din fabrică (în tehnologii de tip conveer), în condițiile reducerii consumurilor de energie cu 30% față de tehnologiile aplicate anterior, creșterii productivității muncii cu 20% și creșterii gradului de industrializare al construcțiilor de la 35 la 60%. Rezultatele acestor cercetări au fost valorificate prin realizarea a 50 de noi capacități în cadrul unităților Ministerului Economiei Forestiere și Materialelor de Construcții și al Consiliilor Populare Județene.

Dintre tehnologiile noi elaborate, aplicate sau în curs de aplicare, se mai pot exemplifica:

— obținerea cimenturilor de marcă superioară P 45 și P 50;

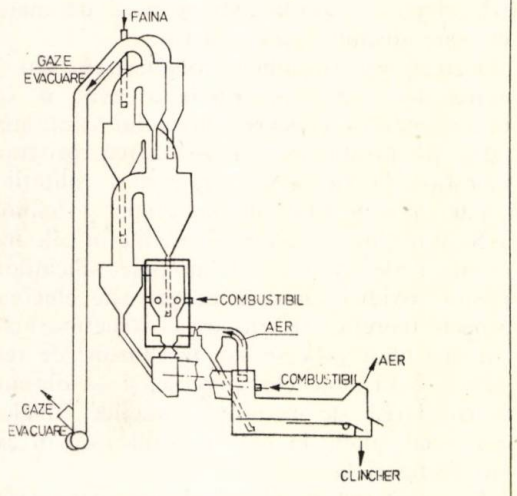


Fig. 1. Instalația de clincherizare cu dublă alimentare (brevet R.S.R. nr. 69454/1977).

— obținerea izobetonului;

— tehnologie privind realizarea bolțarilor de metrou;

— tehnologii de realizare a elementelor prefabricate pentru construcții din beton armat cu fibre de sticlă;

— utilizarea sterilului carbonifer de la exploatările miniere ca adaos de combustibil și degresant la fabricarea produselor ceramice;

— tehnologie pentru fabricarea produselor refractare cordieritice;

— tehnologie privind fabricarea produselor refractare zirconice (electrotopite);

— obținerea de betoane refractare cu dozaj redus de ciment;

— tehnologie pentru producerea pigmenților ceramici folosiți pentru glazurarea materialelor ceramice de finisaj.

Trebuie subliniate, în același timp, cercetările întreprinse pentru îmbunătățirea tehnologiilor existente, ca, de exemplu, cele privitoare la fabricarea betoanelor celulare pe bază de cenușă de termocentrală, turnarea din barbotină a produselor refractare carborundice cu pereți subțiri, fabricarea tuburilor de presiune din beton armat precomprimat, introducerea arderii monostrat și a cuptoarelor cu role la fabricarea plăcilor de faianță etc.

La elaborarea noilor procese tehnologice și la perfecționarea celor existente s-a acordat o atenție mai mare studiului operațiilor și utilajelor implicate în tehnologiile respective.

O atenție sporită s-a acordat conducerii automate a proceselor tehnologice, controlului și automatizării produselor de fabricație. În același context s-au elaborat metode moderne de prelevare și încercare a probelor pentru analiză, de control al parametrilor tehnologici și de prelucrare automată a informațiilor.

Cercetările privind utilizarea superplastifianților de diferite tipuri la prepararea betoanelor au comportat studii asupra modificărilor pe care aceștia le determină în proprietățile betonului proaspăt și întărit, a performanțelor și avantajelor tehnico-economice pe care le asigură folosirea acestora.

Pe linia realizării de produse noi, cercetările au avut ca obiectiv prioritar reducerea consumurilor specifice de materii prime, materiale, combustibil și energie electrică, reducerea importului, restructurarea producției prin înlocuirea produselor energo-intensive.

S-au realizat noi materiale pentru finisaj — tapete, mochete, placaje ceramice, materiale izolatoare pe bază de perlit, elemente de construcții din materiale asociate.

Au existat preocupări deosebite pentru extinderea bazei de materii prime și valorificarea lor cît mai rațională, caracterizarea și introducerea în circuitul industrial a unor zăcăminte nou descoperite. În acest scop s-au efectuat studii pentru stabilirea tehnologiilor de folosire a unor noi materii prime argiloase, caolinoase, cum sînt: riolitul de Parva, caolinul de Stejerea, argila de Boteşti etc.

Cercetările efectuate au evidențiat o serie de posibilități privind valorificarea superioară a unor materiale secundare de mare tonaj, și anume: utilizarea cenușilor de termocentrală în industria de prefabri-

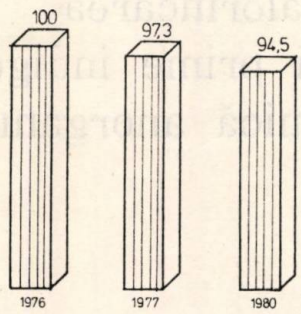


Fig. 2. Evoluția consumului specific de combustibil la producerea clincherului.

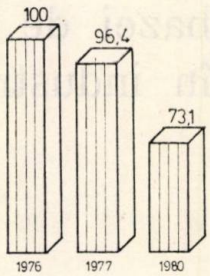


Fig. 3. Evoluția consumului specific de combustibil în industria materialelor de construcții.

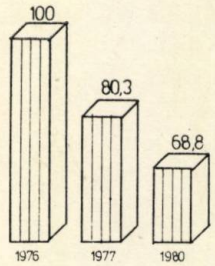


Fig. 4. Evoluția consumului specific de energie electrică în industria materialelor de construcții.

cate, ca adaos la ciment sau pentru fabricarea de agregate ușoare; obținerea de betoane pe bază de zgură activată; folosirea cenușii și zgurii de furnal în proporție sporită la fabricarea cimenturilor, precum și a diferitelor sterile de flotație ca materie primă argiloasă la fabricarea clincherului de ciment portland; valorificarea sterilului feldspatic în industria ceramică; utilizarea zgurii de furnal la fabricarea vatei minerale; punerea în valoare de noi surse de materii prime secundare silicioase din industria sticlei, a ceramicii de construcții și a materialelor de zidărie; reutilizarea cărămizilor magnezitice uzate și a oxidului de magneziu obținut din deșeurile rezultate din industria bicromatului de sodiu pentru fabricarea unor produse refractare.

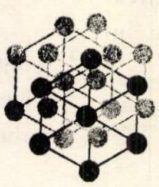
Cercetările aplicate în vederea reducerii consumurilor energetice au condus la rezultate notabile în industria materialelor de construcții (fig. 2—4). Noi cercetări aplicate sau în curs de aplicare se evidențiază prin rezultatele obținute. Dintre acestea se menționează cele referitoare la înglobarea în masa ceramică ca degresant a cărbunilor inferiori, a sterilelor de mină și a cenușilor de termocentrală, elaborarea unor tehnologii pentru prefabricate din beton cu consumuri energetice mai reduse, bazate pe folosirea căldurii reacțiilor exotermice de hidratare a cimenturilor și pe îmbunătățirea proceselor de accelerare a întăririi betoanelor; realizarea unor cimenturi cu conținut ridicat de adaosuri; optimizarea corelației compoziție — caracteristici dispersionale — proprietăți la fabricarea cimentului portland în condiții energetice cît mai convenabile; arderea rapidă la fabricarea plăcilor ceramice.

Cercetările efectuate în domeniul lianților au condus la posibilitatea utilizării combustibililor inferiori la producerea clincherului, ca cea de-a doua sursă de ardere în schimbătorul de căldură al cuptoarelor rotative pe procedeul uscat al fabricației. Cercetările vor continua în acest an, la nivel industrial, în vederea grabnicei lor aplicări.

Tot în fază de experimentare industrială se află și cercetarea referitoare la înlocuirea componentului argilos, la fabricarea clincherului, cu sterile de mină, valorificîndu-se în acest fel conținutul energetic al sterilelor, cu influențe în ceea ce privește reducerea consumului de combustibil la producerea clincherului. Se are în vedere, de asemenea, trecerea la experimentări industriale a folosirii cenușii de focar în locul argilei din amestecul brut, pentru obținerea clincherului de ciment portland.

Implementarea energeticii solare în condițiile cerute de tehnologiile folosite în industria materialelor de construcții au impus realizarea unor captatoare concentratoare cu oglindă cilindroparabolică, pentru producerea aburului necesar tratării termice a panourilor mari, a unor captatoare concentratoare cu oglindă cilindro-parabolică din PAS aluminizat, pentru producerea apei calde cu un gradient de temperatură ridicat, necesar tratării termice a tuburilor din beton armat precomprimat.

Pornind de la cerințele noii faze de dezvoltare a societății și, implicit, a industriei materialelor de construcții în țara noastră, ținînd seamă de sarcinile importante ale dezvoltării științei și tehnologiei în cincinalul 1981—1985 și în concordanță cu orientările stabilite în Programul-directivă de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000, cercetarea științifică din industria materialelor de construcții își va desfășura activitatea pe baza unor programe speciale cu caracter interdisciplinar, în strînsă colaborare cu cadrele din învățămînt și din producție, pentru realizarea și valorificarea unor materiale noi cu caracteristici superioare, folosirea energiilor neconvenționale, reducerea consumurilor specifice energetice și materiale, modernizarea tehnologiilor de fabricație, în concordanță cu prioritățile dezvoltării economice și ale revoluției tehnico-științifice contemporane.



GHEORGHE C. BUJGOI

Preocupări în valorificarea bazei de materii prime indigene, în industria chimică anorganică

D.C. 661.1/.6

Starting from the provisions of 1981—1985 Five-Year Plan and the prospects until the year 2000, the paper presents the preoccupations of the Institute of Research, Engineering, Design and Production for Inorganic Industry and Non-Ferrous Metals (IAMN) for the better utilization of indigenous mineral raw materials and production wastes. The guiding lines of the research — designing activity for the elaboration of technologies to turn to better account such materials pointing out the aspects of economic efficiency and continuous decrease of energy consumption are discussed. Further on, the future concerns in this field are also shown.

Д.К. 661.1/.6

Исходя из данных, предусмотренных на пятилетку 1985—1985 и из перспективы на 2000-ый год, работа излагает задачи института ИАМН в области использования минерального сырья нашей страны и отходов разных фабрикаций.

Рассмотрены направления исследовательско-проектной деятельности по созданию новых технологий переработки минерального сырья и отходов. Подчёркиваются аспекты экономической эффективности и снижения энергетических расходов.

Показвны задачи Института на будущее, в этой области.

Rezultat al politicii de industrializare socialistă şi de perfecţionare continuă a vieţii sociale, dezvoltarea dinamică a industriei chimice în R.S.R. a fost posibilă datorită existenţei în ţară a unei puternice baze de materii prime pentru această ramură industrială. Zăcămintele de hidrocarburi (ţiţei şi gaz metan) şi o mare varietate de minereuri — de la sare şi pirite pînă la dolomite şi calcare — au constituit o bază solidă pentru realizarea industriei chimice moderne în ţara noastră.

Pe măsura industrializării ţării şi a transformării socialiste a agriculturii, cerinţele faţă de industria chimică au crescut mereu. În acest context şi industria chimică anorganică se va dezvolta puternic, urmărindu-se valorificarea superioară a materiilor prime indigene. Principala direcţie pentru cincinalul 1981—1985 o constituie valorificarea minereurilor de metale neferoase cu conţinuturi scăzute, obţinerea oxizilor de pămînturi rare şi a altor săruri, prin asigurarea unor tehnologii eficiente, cu consumuri reduse de materii prime şi energetice.

Pentru realizarea unei asemenea dezvoltări, este necesar să se dezvolte în acelaşi timp cercetarea ştiinţifică şi ingineria tehnologică, să se îmbine în mod strîns ştiinţa chimiei cu industria chimică.

Această orientare a dezvoltării industriei chimice anorganice pentru anii 1981—1985 şi în perspectivă, pînă în anul 2000, trasată prin Directivele Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român, se concretizează prin sarcinile Institutului de cercetare, inginerie tehnologică, proiectare şi producţie pentru industria anorganică şi metale neferoase -I.A.M.N. care funcţionează în cadrul Institutului Central de Chimie.

Baza de materii prime pentru industria anorganică, care formează principalele obiective ale cercetării ştiinţifice din I.A.M.N., o constituie diferitele tipuri de minereuri şi materiale a căror valorificare în trecut nu a putut fi luată în considerare, nici din punct de vedere tehnic, nici din punct de vedere economic, şi anume:

— dolomite şi serpentine, cu conţinut redus de MgO (cu 18%, respectiv 38% MgO), pentru producerea MgO necesar industriei siderurgice şi industriei materialelor de construcţii, care pe plan mondial se produce din magnezită naturală cu peste 45% MgO, care nu se găseşte în ţară;

— minereul cu sulf din Munţii Căliman, cu un conţinut de circa 18% S, pentru producerea sulfului elementar necesar economiei naţionale şi pentru fabricarea acidului sulfuric;

GHEORGHE C. BUJGOI, director, Institutul de cercetare, inginerie tehnologică, proiectare şi producţie pentru industria anorganică şi metale neferoase — Bucureşti.

— minereul cu săruri complexe de potasiu de la Tazlău, cu circa 9% K_2O, pentru producerea sărurilor de potasiu concentrate necesare agriculturii, care pe plan mondial se obțin din minereuri simple cu un conținut de minimum 13—14% K_2O;

— concentrate de celestină cu un conținut de circa 40% Sr, pentru producerea sărurilor de stronțiu necesare industriei electronice;

— concentrate de spodumen, cu un conținut de circa 3,5% Li_2O, pentru producerea sărurilor de litiu și a litiului metalic;

— concentrate de nisipuri aluvionare cu circa 45% TiO_2, folosite în loc de ilmenite cu 50—55% TiO_2, pentru producerea albului de titan și al titanului metalic necesar tuturor ramurilor industriale;

— concentrate de nisipuri monazitice, pentru producerea oxizilor de pămînturi rare;

— argile, caolinuri și nefeline sienitice cu 30—38% Al_2O_3, pentru producerea Al_2O_3 și a sulfatului de aluminiu, în loc de bauxite, cu peste 50% Al_2O_3.

De asemenea, o preocupare a cercetării științifice, o constituie extinderea bazei de materii prime pentru industria anorganică, prin valorificarea reziduurilor și a deșeurilor de fabricație din toate ramurile industriale.

Din această categorie de materii prime fac parte:

— cenușile de la arderea șisturilor bituminoase pentru producerea aluminei și aluminiului metal;

— cenușile de la arderea piritelor la fabricarea acidului sulfuric, pentru transformarea lor în minereu de fier și valorificarea unor elemente utile, cum sînt: As, Pb, Cu, Zn, Au, Ag etc.;

— reziduurile de fosfogips de la fabricarea îngrășămintelor fosforice, pentru producere de acid sulfuric și var;

— sulfat de sodiu cromos, de la fabricarea bicromatului de sodiu, pentru producerea sulfurii de sodiu;

— recuperarea unor componente utile din catalizatorii uzați (Ni, Co, Mo, Bi);

— deșeuri de metale și aliaje neferoase (Sn, Cu, Zn, Pb, W); pentru recuperarea metalelor respective sub formă pură sau de aliaje speciale;

— reziduurile de la fabricarea sărurilor de bariu sau a sărurilor de crom, pentru obținerea unei valorificări mai eficiente a materiilor prime;

— soluțiile reziduale cu conținut de cloruri, de la fabricarea sodei amoniacale, ale băilor de tratare etc., pentru recuperarea unor săruri utile și evitarea poluării mediului ambiant.

Această bază de materii prime, care justifică dezvoltarea industriei chimice anorganice și, în special, a producției de săruri și oxizi, necesari înlocuirii importului și dezvoltării unor ramuri prioritare ale economiei, implică, însă, cercetarea și punerea la punct a unor tehnologii de valorificare neconvențională.

Trăsătura comună a acestor materii prime, pe lîngă marea lor diversitate, este conținutul scăzut în elemente utile și disponibilitățile relativ limitate (rezerve geologice limitate). Aceste caracteristici influențează în mod nefavorabil eficiența valorificării, specifică produselor tradiționale din industria îngrășămintelor, sodei, petrochimiei etc.

Pe de altă parte, ca urmare a creșterii exigențelor calitative față de produsele care trebuie obținute din ele, aspectele economice ale proceselor tehnologice ce trebuie aplicate, joacă un rol din ce în ce mai important.

Valorificarea acestor materii prime impune rezolvarea concomitentă a celor două laturi — tehnică și economică.

În acest sens, cercetarea și ingineria tehnologică în industria chimică anorganică prezintă un grad suplimentar de dificultate în rezolvarea valorificării acestor materii prime, mai ales că în majoritatea cazurilor produsele obținute se compară, în special din punct de vedere economic, cu produse similare obținute pe plan mondial din materii prime mai bogate sau cu o compoziție chimico-metalurgică care permite prelucrarea printr-o tehnologie considerată clasică.

Sarcina cercetării științifice privind valorificarea eficientă tehnic și economic a bazei de materii prime indigene, care stă la baza dezvoltării industriei chimice anorganice, este deosebit de importantă, problemele valorificării trebuind să fie abordate de pe alte poziții decît cele cunoscute pînă în prezent.

Ca linii directoare, în abordarea acestor probleme, trebuie avute în vedere:

— abordarea unor tehnologii cu consum redus de materii prime și energie;

— valorificarea complexă a materiei prime, atît pentru evitarea reziduurilor care poluează mediul ambiant, cît și pentru creșterea valorii produselor ce se pot obține din materia primă respectivă;

— aplicarea pe scară largă a automatizării și mecanizării;

— colaborarea foarte strînsă între cercetare și proiectare atît pentru urmărirea în fiecare fază a cercetării și a eficienței economice pe operații tehnologice, cît și pentru folosirea utilajelor celor mai adecvate, pentru realizarea industrială a procesului tehnologic.

În acest sens, preocupările colectivelor de cercetători și proiectanți din cadrul I.A.M.N., concretizate în programe prioritare, întocmite sub îndru-

marea Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și în colaborare cu M.M.P.G., au în vedere obținerea unor produse importante pentru economia națională din materii prime indigene, cum sînt:

— oxid de magneziu din dolomite și serpentine;

— alumină și aluminiu din materii prime nebauxitice;

— clorură de potasiu și oxid de magneziu din minereul potasic de la Tazlău;

— sulf elementar din concentratele de sulf din Căliman;

— titan și aliaje de titan din concentratele de ilmenit obținute din nisipuri aluvionare;

— sulfat de aluminiu din argile;

— acid sulfuric și var din fosfogips;

— alb de titan din concentratele de ilmenit;

— zirconiu și aliaje de zirconiu din concentrate de zirconiu obținute din nisipurile aluvionare;

— trioxid de wolfram din concentrate de scheelit și din deșeuri de wolfram;

— săruri de nichel și cobalt din catalizatori uzați.

Pentru dezvoltarea industriei chimice anorganice la nivelul satisfacerii tuturor cerințelor economiei naționale, în vederea evitării importului și asigurării tehnicilor moderne (electronica și microelectronica, aeronautica, energetica nucleară etc.), cu sărurile, oxizii și aliajele de înaltă puritate de care au nevoie, preocupările colectivelor de cercetare și proiectare din cadrul I.A.M.N., s-au extins și la alte domenii care urmăresc prelucrarea și diversificarea la un nivel tehnico-economic superior a produselor primare care se pot obține din valorificarea materiilor prime indigene.

Există preocupări, de exemplu pentru:

— obținerea anhidridei cromice din bicromatul de sodiu;

— obținerea pigmenților pe bază de cadmiu, crom și bariu;

— obținerea oxizilor de fier pentru ferite;

— obținerea aluminiului de înaltă puritate prin electroliză;

— obținerea zirconiului dehafniat pentru energia nucleară;

— obținerea prealiajelor și aliajelor de aluminiu pentru industria electrotehnică;

— obținerea percloratului de amoniu pentru utilizări speciale — etc.

De asemenea există preocupări pentru modernizarea proceselor tehnologice ce se aplică industrial, cu reducerea consumului de materii prime, a consumurilor energetice, îmbunătățirea aspectelor economice, combaterea poluării mediului. Dintre aceste preocupări se amintesc:

— obținerea aluminiului prin electroliza triclorurii de aluminiu cu consum redus de energie electrică;

— recuperarea energiilor secundare, degajate în principalele procese chimice și metalurgice.

În viitor, preocupările pentru dezvoltarea industriei chimice anorganice trebuie concentrate în direcția găsirii de noi resurse de materii prime indigene și a dezvoltării producțiilor de mic tonaj, care să asigure necesarul de materii prime și auxiliare pentru tehnicile moderne de vîrf, pentru care se prevăd dezvoltări considerabile și în R.S.R.

Pentru aceasta, legătura între știința chimiei și industria chimică trebuie adîncită, institutele de cercetări trebuie să abordeze și probleme cu caracter de cercetare fundamentală, care să dea posibilitatea cunoașterii aprofundate a fenomenelor fizico-chimice care au loc în tehnologiile neconvenționale și, prin aceasta, modelării proceselor în vederea obținerii eficienței maxime.

SILVIA BITTMAN
TĂNASE VOLINTIRU
PAULA LEBĂDĂ

Sinteza și prelucrarea elastomerilor. De la cercetare la producție

D.C. 678.074

The paper consists of a survey on the development of the rubber synthesis and processing industry in Romania. The development took into account some specific conditions such as the basis of raw materials, the priority in the industrialization sequence of various types of synthetic rubber, the requirements on the national economy level. Therefore, butadiene styrene, polyisoprene rubbers, terpolymers ethylene — propylene, etc., are being produced. The development stages of the processing industry are presented, pointing out the gradual decrease of the share of the imported natural and synthetic rubber. It is shown that the present synthetic rubber output of 9.2 kg/inhabitant situates our country on the level of the developed countries.

Д.К. 678.074

Работа содержит обзор развития промышленности синтеза и переработки каучука в С. Р. Румынии. Развитие имело в виду некоторые специфические сырьевые условия, приоритет в порядке индустриализации различных типов синтетического каучука, требования народного хозяйства. Производятся таким образом бутадиен-стирольные каучуки, полиизопрен, этилен — пропиленовые терполимеры и т.д. Коротко излагаются этапы, пройденные перерабатывающей промышленностью, подчеркиваясь постепенное снижение доли импортного натурального и синтетического каучуков в этой области. Показывается, что при актуальном производстве синтетического каучука, равном 9,2 кг на душу населения, наша страна находится на уровне промышленно-развитых стран.

Chimia și tehnologia combinațiilor macromoleculare cu proprietăți elastomere au luat un avînt deosebit în decursul celui de-al doilea război mondial și în a doua jumătate a secolului 20. Datorită consumului din ce în ce mai mare de cauciuc pe piața internațională, precum și diferențierii cerute în ceea ce privește caracteristicile cauciucului, destinat unui domeniu sau altuia de utilizare, s-a ajuns la o creștere remarcabilă a cantității și sortimentelor de cauciuc sintetic.

În contextul dezvoltării României socialiste, în general, și a industriei petrochimice, în special, industria de sinteză și industria de prelucrare a cauciucului s-au dezvoltat impetuos, stimulate, pe de o parte, de dezvoltarea și diversificarea bazei de materii prime, iar pe de altă parte, de cerințele tot mai mari și de o varietate tot mai largă pe care le ridică celelalte ramuri ale economiei naționale, cum ar fi: industria construcțiilor de mașini, industria de autovehicule și industria transporturilor, agricultura etc., precum și domeniul bunurilor de consum.

Se cunoaște faptul că descoperirea cauciucului natural a suscitat interesul chimiștilor de a-l analiza și a realiza prin sinteză un produs similar.

La începutul acestui secol, producția mondială de cauciuc natural nu depășea 25 000 t/an; treptat, producția de cauciuc natural a crescut, ajungînd la 1 110 000 t/an în 1940, cînd au fost produse concomitent și 43 000 t cauciuc sintetic. Creșterea producției de cauciuc sintetic a fost spectaculoasă în timpul celui de-al doilea război mondial.

La nivelul anului 1985, se prevede o producție de 4 800 000 t/an cauciuc natural și 11 700 000 t/an cauciuc sintetic. Raportată pe locuitor, în țările cu un grad de industrializare avansat, producția de cauciuc sintetic, în kilograme, se prezenta astfel în anul 1977: S.U.A. — 11,19; Franța — 9,02; R.D.G. — 8,94; R.F.G. — 6,96.

În R.S.R., producția actuală de cauciuc sintetic este de 190 000 t/an, cu perspectiva ca într-un viitor foarte apropiat să crească la 280 000 t/an. Aceasta revine la o producție de 9,2, respectiv 12,3 kg pe locuitor, ceea ce situează țara noastră la nivelul țărilor cu o producție industrială dezvoltată.

Cercetarea și producția în domeniul sintezei elastomerilor în țara noastră au apărut în urmă cu peste două decenii, cercetare inițiată și dezvoltată de către tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu. Sub conducerea sa directă, s-a realizat o forță de cercetare care, în continuă dezvoltare, răspunde necesităților economiei naționale de a elabora tehnologii moderne, de mare eficiență economică, pentru noi și noi tipuri de cauciucuri sintetice. Cercetarea în domeniul sintezei elastomerilor este îndrumată spre găsirea de soluții originale, superioare din punct de vedere tehnic și economic.

Dezvoltarea acestei ramuri a industriei chimice în R.S.R. a avut în vedere unele condiții specifice

SILVIA BITTMAN, șef de secție și PAULA LEBĂDĂ, cercetător principal, Institutul de cercetări chimice — București.
TĂNASE VOLINTIRU, director, Institutul de cercetări, prelucrare cauciuc și mase plastice — București.

şi anume baza de materii prime, prioritatea în ordinea de industrializare a diferitelor tipuri de cauciuc sintetic, capacităţile instalaţiilor industriale etc.

De remarcat faptul că cercetarea şi producţia de cauciuc sintetic din ţara noastră, începînd cu deceniul al şaselea a fost în pas cu evoluţia mondială a multora dintre cauciucurile de mare tonaj.

Deşi era cunoscută structura izoprenului, imposibilitatea de a obţine acest monomer în cantităţi şi condiţii rezonabile, precum şi faptul că nu putea fi polimerizat în condiţii avantajoase au condus la utilizarea altor monomeri, diene conjugate, în primele sinteze de cauciuc. După o primă etapă de cercetări intense, în care s-au realizat diferite tipuri de elastomeri, „cauciucuri din prima generaţie", cauciucul butadienstirenic polimerizat în emulsie a dovedit că întruneşte proprietăţile necesare pentru a fi folosit drept cauciuc de uz general; acest cauciuc este şi se prevede că va mai fi încă cel mai important cauciuc sintetic, ca volum de fabricaţie, utilizări şi economicitate.

Ca un produs cu caracteristici similare, în R.S.R. se produce din anul 1961 cauciuc butadien-α-metilstirenic, deoarece s-a dispus de baza de materii prime pentru sinteza α-metilstirenului. Paralel cu producţia, s-a desfăşurat un amplu program de cercetare, care a permis ca treptat, prin perfecţionări ale tehnologiei, producţia să crească sensibil şi să se diversifice.

Acelaşi colectiv de cercetare a elaborat tehnologia pentru sinteza cauciucului butadienstirenic, lucrare care stă la baza proiectării şi realizării unei instalaţii industriale de mare capacitate. Din aceeaşi familie a elastomerilor obţinuţi prin polimerizare în emulsie, a fost cercetată şi sinteza cauciucurilor nitrilice, de diferite tipuri, a căror industrializare este pe cale de a fi realizată.

În perioada 1955—1973, paralel cu dezvoltarea industriei petrochimice şi odată cu descoperirea polimerizării stereospecifice, producţia cauciucurilor sintetice cunoaşte un nou avînt, legat de dezvoltarea industriei automobilului.

Polimerizarea stereospecifică este una dintre marile cuceriri ale chimiei moderne; la baza obţinerii polimerilor de acest tip stă descoperirea lui Ziegler asupra polimerizării etilenei la presiuni joase cu catalizatori formaţi dintr-un alchil metalic (alchil de aluminiu) şi halogenura unui metal de tranziţie, în speţă tetraclorura de titan.

Obţinerea macromoleculelor sintetice cu o structură chimică regulată a fost o problemă foarte dificilă; odată cu învingerea primelor greutăţi şi descoperirea complecşilor catalitici stereospecifici a fost posibil să se producă polimeri stereoregulaţi şi chiar noi clase de polimeri. Această descoperire a revoluţionat industria cauciucului sintetic, creînd aşa-numitele „cauciucuri din generaţia a doua". S-a studiat în prima etapă obţinerea unui duplicat al cauciucului natural, *cis*-1,4-poliizoprenul. De o importanţă egală a fost obţinerea *cis*-1,4-polibutadienei şi a copolimerilor — elastomeri — total sau superior saturaţi, bazaţi pe etilenă şi propilenă.

Cercetările în R.S.R. pentru sinteza acestor tipuri de elastomeri au început cu lucrări de laborator şi apoi în instalaţii-pilot pentru sinteza, în primul rînd, a *cis*-1,4-poliizoprenului. Ca urmare a cercetărilor a fost elaborată tehnologia de polimerizare a izoprenului separat din fracţiunea C_5 a benzinei de piroliză. Atît procedeul de obţinere a monomerului, cît şi cel de obţinere a polimerului au caracter original şi stau la baza proiectării şi realizării unei instalaţii industriale de mare capacitate. Prin cercetările efectuate a fost stabilită o serie de date importante pentru tehnologiile elastomerilor care se obţin prin polimerizare în soluţie cu catalizatori metalo-organici.

Pe lîngă utilizarea sa de bază, ca înlocuitor al cauciucului natural în industria de anvelope şi articole tehnice, poliizoprenul obţinut este folosit la sinteza unor produse bazate pe modificarea chimică a acestuia, cum ar fi cauciucul clorurat, cercetare care se află într-un stadiu final, urmînd a se realiza la nivel industrial, precum şi cauciucul ciclizat.

Mergînd pe linia elaborării de tehnologii pentru elastomeri, folosiţi în proporţie mare în industria de anvelope, s-a cercetat şi s-a elaborat tehnologia pentru cauciucul *cis*-1,4-polibutadienic, elastomer care, datorită importanţei lui, în structura producţiei pe plan mondial se situează pe locul doi, după cauciucul butadienstirenic. În R.S.R., cauciucul natural fiind un produs de import, cauciucul *cis*-1,4-poliizoprenic care îl înlocuieşte parţial sau total se situează pe locul doi, după cauciucul butadien-α-metilstirenic, la capacităţi apropiate, după care urmează cauciucul *cis*-1,4-polibutadienic.

Pe lîngă cele trei tipuri de cauciuc, butadien-α-metilstirenic, poliizoprenic şi polibutadienic, elastomeri de uz general cu utilizare majoră în industria de anvelope, a fost elaborată cercetarea şi realizată instalaţia pentru producerea elastomerului etilenă—propilenă—dienă, un elastomer cu nesaturare redusă, care, datorită acesteia, are rezistenţă superioară la îmbătrînire şi se foloseşte pentru articole tehnice rezistente la oxidare.

În orientarea programului de cercetare, pe prim plan situîndu-se aspectele economice, s-au înscris lucrări privind valorificarea superioară a fracţiunii C_5, materia primă din care se separă izoprenul. Pe această linie, se menţionează cercetarea încheiată pentru obţinerea răşinilor C_5, prin polimerizarea unui concentrat piperilenic, precum şi sinteza *trans*-polipentenamerului, prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a ciclopentenei, obţinută, la rîndul său din ciclopentadienă şi diciclopentadienă, prezente în fracţiunea C_5.

Prin sinteza acestui nou elastomer se realizează un cauciuc de uz general, cu o rezistenţă în stare crudă similară cauciucului natural, cu o capacitate mare de şarjare cu ulei şi negru de fum. Este, de asemenea, interesant faptul că se măreşte astfel gama monomerilor, care prin polimerizare conduc la produse elastomere, la monomerii de bază, dienici, izopren şi butadienă, adăugîndu-se şi ciclopentena.

Preocuparea cercetătorilor pentru sinteze în care procesul de polimerizare şi caracteristicile polimerilor rezultaţi să poată fi cît mai bine dirijate a condus la sinteza unei noi clase de elastomeri consideraţi „din a treia generaţie" şi care se obţin prin polimerizare

în soluție cu catalizatori pe bază de litiu. Se semnalează din această clasă copolimerul butadienă-stiren cu structură statistică, polibutadiena folosită pentru polistirenul antișoc rezultat prin grefare chimică și bloc-copolimerii, elastomeri termoplastici. Cercetările efectuate pentru ultimele două clase de produse au fost finalizate, urmînd a fi realizate instalații industriale.

Deosebit de interesanți sînt elastomerii termoplastici, produse cu proprietăți elastomere la temperatura ambiantă, care se prelucrează după tehnologia materialelor plastice, fără vulcanizare, cu însemnate reduceri de consumuri energetice și de utilități, aspecte deosebit de însemnate în conjunctura actuală. Domeniul lor de utilizare este destul de extins: tălpi pentru încălțăminte obținute prin intrudere, modificatori pentru diferite materiale plastice, compoundurile obținute avînd proprietăți superioare etc.

În programul de cercetare se cuprind, de asemenea, și lucrări pentru sinteza unor tipuri de cauciucuri specifice anumitor domenii de utilizare, care, deși sînt consumate în cantitate mică, au importanță datorită proprietăților lor superioare. Din această grupă se pot cita cauciucurile siliconice, poliuretanice, epiclorhidrinice și, într-un stadiu mai avansat de cercetare, polietilena sulfoclorurată.

Pînă în anul 1975, România a produs cauciuc butadien-α-metilstirenic în sortimentele CAROM 1500, 1712, 1502, și 1507, ale căror proprietăți le fac apte pentru o gamă largă de utilizări. Creșterea semnificativă a producției de cauciuc sintetic în 1980 și producerea unor noi cauciucuri au asigurat baza de materii prime pentru dezvoltarea producției de anvelope și articole tehnice din cauciuc, care a cunoscut o creștere considerabilă.

În mod tradițional, dar și din considerente tehnic fundamentate, cauciucul natural a fost principala materie primă în trecut și continuă și în prezent să fie o materie primă de deosebită importanță pentru industria prelucrătoare. Relația consumului cauciuc natural — cauciuc sintetic în țara noastră a cunoscut o dinamică justificată de dezvoltarea industriei prelucrătoare. Concomitent cu aplicarea în industria de sinteză a unor cercetări de prestigiu în domeniul polimerilor stereoregulați, cercetarea în domeniul prelucrării cauciucului a abordat și a rezolvat cu succes atît aspectele tehnico-științifice, cît și cele de inginerie tehnologică implicate de introducerea pe scară tot mai largă a *cis*-poliizoprenului sintetic ca înlocuitorul cel mai apropiat al cauciucului natural. În acest context, evoluția industriei prelucrătoare a cunoscut următoarele etape:

— etapa unui consum ridicat de cauciuc natural în produsele tehnice din cauciuc, alături de tipurile de cauciuc sintetic de uz general fabricate în țară;

— etapa alinierii raportului cauciuc natural/cauciuc sintetic la situația mondială, care relevă un oarecare echilibru în consumul celor două grupe de elastomeri;

— etapa recentă, cînd fabricarea în țară a cauciucului poliizoprenic sintetic a permis creșterea consumului acestuia pe seama cauciucului natural;

— etapa actuală și de perspectivă, care se remarcă printr-o extindere a gamei cauciucurilor sintetice produse în țară și creșterea unor indicatori calitativi ai acestora, ceea ce va face ca ponderea cauciucului natural și a cauciucurilor sintetice din import în totalul elastomerilor utilizați să scadă în continuare.

Evoluția raportului cauciuc natural/cauciuc sintetic în industria prelucrătoare a țării noastre în ultimele două decenii și perspectiva pentru deceniul actual sînt ilustrate în tabelul 1.

Tabelul 1

PONDEREA CONSUMULUI DE CAUCIUC NATURAL ȘI CAUCIUC SINTETIC ÎN R.S.R.

Produsul	1960	1970	1980	1985
Cauciuc total, mii t	17	84	183	304
din care:				
— cauciuc natural, %	52	44	30	16
— cauciuc sintetic, %	48	56	70	84

Produsele din cauciuc sînt solicitate să răspundă unei game foarte variate de condiții de exploatare, și pentru aceasta, este necesară alegerea elastomerului adecvat, care să stea la baza compoziției. Tehnic, și mai ales economic, nu este însă justificat ca pentru toate destinațiile să se realizeze prin sinteză polimerii adecvați, și, de aceea, industria prelucrătoare rezolvă marea diversitate de probleme prin folosirea compozițiilor din doi sau mai mulți elastomeri, prin introducerea unor proporții corespunzătoare de șarje și plastifianți de structură chimică și fizică adecvată, prin selectarea unei grupe de vulcanizare optime și prin protejarea cea mai eficientă împotriva acțiunii factorilor degradanți. În legătură cu aceasta trebuie menționate progresele importante înregistrate în producția negrului de fum, care asigură în prezent integral cantitățile la sorturile de mare consum. Sînt demne de menționat și realizările recente în domeniul sintezei fine, prin care s-a realizat o serie de acceleratori de vulcanizare și de agenți de protecție, a căror industrializare în viitorul apropiat va degreva în mare măsură industria prelucrătoare de eforturi valutare.

Produsele din cauciuc de cea mai mare dificultate și complexitate (anvelope, benzi transportoare, furtunuri de presiune etc.) sînt, de fapt, sisteme compozite, în care un rol de primă importanță revine materialelor de armare textile sau metalice care formează structura de rezistență. Pînă în anul 1965, industria noastră a folosit ca materiale de armare exclusiv corduri de bumbac și viscoză. Din anul 1965 s-au introdus rețele cord de viscoză fabricate în țară, iar din anul 1966, paralel cu cordul viscoză, a început să fie utilizat cord poliamidic din import, care în perioada 1968—1970 a fost înlocuit cu cord poliamidic fabricat în țară. În ultimii 3 ani, alături de cordurile textile, a început să se utilizeze cu rezultate bune în construcția anvelopelor radiale și cordul metalic, fabricat de asemenea în țară. Evoluția sortimentului de corduri răspunde de fapt, cerințelor de ordin tehnic de a se utiliza materiale de armare cu rezistențe specifice tot mai mari, care să permită realizarea produselor cu cantități mai mici de mate-

riale de armare, implicit în condiţii de eficienţă economică sporită.

Dinamica puternic ascendentă a industriei prelucrătoare de cauciuc s-a impus ca o necesitate obiectivă în ansamblul dezvoltării tuturor ramurilor economice care sînt beneficiarii acestor produse şi, în primul rînd, a industriei de automobile, tractoare şi maşini agricole, a industriei transporturilor şi al extinderii tot mai pronunţate a mecanizării agriculturii, concomitent cu promovarea unui export competitiv, în concordanţă deplină cu relaţiile economice promovate de ţara noastră cu toate ţările lumii.

Dezvoltarea şi modernizarea unor capacităţi de producţie existente, realizarea şi punerea în funcţiune a noi capacităţi pentru producţia de anvelope şi articole tehnice din cauciuc s-au înscris într-o dinamică strîns corelată cu necesităţile economiei naţionale, aşa cum se prezintă sintetic în tabelul 2.

Tabelul 2

PRODUCŢIA DE ANVELOPE ŞI ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC ÎN R.S.R.

Produse	1960	1970	1980
Anvelope, mii buc.	460	3 444	11 950
din care:			
— auto	270	2 457	6 750
— tractor	30	399	1 095
— avion	—	—	8
— velo	150	987	4 000
— moto	10	80	100
Articole tehnice din cauciuc, mii t	9 020	28 800	103 100
din care:			
— benzi transport	590	5 150	45 800
— curele trapezoidale	650	2 300	4 385
— furtunuri	1 800	5 780	16 015
— garnituri	900	2 800	15 840
— articole din ebonită	600	3 200	9 975

Sfîrşitul deceniului al şaselea şi începutul deceniului al şaptelea se caracterizează prin trecerea pe scară tot mai largă de la producţia de anvelope convenţionale la anvelope radiale, ceea ce reprezintă o etapă calitativ superioară, pe de o parte prin performanţele de rulaj şi consumul mai mic de energie în exploatarea anvelopelor radiale, iar pe de altă parte prin tehnicitatea ridicată a fabricaţiei acestora. Paralel, în domeniul articolelor tehnice din cauciuc a început şi s-a dezvoltat producţia de benzi transportoare grele cu inserţii metalice, de furtunuri de înaltă presiune etc.

Rezultatele cercetărilor laborioase au condus la lărgirea gamei de produse, aceasta putînd fi ilustrată, de exemplu, prin numărul tipodimensiunilor şi al variantelor constructive ale anvelopelor, care au crescut de la 10 în anul 1960 la 105 în anul 1980. Potenţialul experimental s-a dezvoltat şi s-a modernizat, creîndu-se posibilitatea caracterizării tot mai complete a materiilor prime şi a compoziţiilor sub aspect reologic, a comportării la vulcanizare, precum şi a verificării proprietăţilor vulcanizatelor în condiţii statice şi dinamice, în condiţii de obosire sau sub acţiunea diferiţilor factori de mediu (oxigen, ozon, radiaţie luminoasă, solvenţi, uleiuri etc.). Ridicarea nivelului tehnico-ştiinţific al cercetărilor, prin utilizarea tot mai largă a metodelor şi echipamentelor moderne de calcul, optimizarea recepturilor şi regimurilor tehnologice, testarea produselor pe standuri speciale şi elaborarea unor criterii de prognoză a fiabilităţii etc., au permis scurtarea duratei ciclului cercetare—proiectare—producţie şi, îndeosebi, elaborarea unor tehnologii care să asigure realizarea unor produse cu performanţă şi fiabilitate ridicată, în condiţii economice favorabile sub aspectul consumurilor de materii prime, materiale şi energie. Este convingător în acest sens a se arăta că rulajul anvelopelor a crescut în perioada 1965—1980 cu peste 50%, produsele întreprinderilor româneşti fiind comparabile ca greutate unitară, performanţe şi fiabilitate cu produsele similare ce se bucură de prestigiu pe plan mondial. În felul acesta, s-au creat condiţiile pentru asigurarea echipării autoturismelor Dacia 1100 şi 1300, iar în curînd a autoturismelor Oltcit, a autocamioanelor de mare tonaj ROMAN, a noilor tipuri de autobuze, troleibuze, tractoare de mare capacitate, combine şi a altor utilaje folosite în agricultură.

În perspectiva anilor următori, industria românească de anvelope va fi asigurată în totalitate cu tehnologii elaborate în ţara noastră, care vizează noi sortimente şi procedee tehnologice, în condiţiile valorificării superioare a resurselor proprii.

Producţia articolelor tehnice din cauciuc, în aceeaşi perioadă, a înregistrat un important salt cantitativ şi calitativ. Corelarea judicioasă a necesităţilor economiei naţionale cu aspectele tehnico-economice ale fabricaţiei a impus cu prioritate sistematizarea sortotipodimensiunilor, care depăşeau cîteva zeci de mii de repere, acţiunea de tipizare întreprinsă în strînsă legătură cu beneficiarii, contribuind la reducerea substanţială a numărului acestora, cu consecinţe pozitive asupra productivităţii muncii, utilizării raţionale a capacităţilor de producţie, prin organizarea mai eficientă a fluxurilor de producţie.

În cadrul tehnologiilor aplicate de întreprinderi se remarcă cele utilizate pentru obţinerea noilor produse şi repere cu inserţii metalice, benzi transportoare şi furtunuri de înaltă presiune, articole presate cu funcţionalitate complexă solicitate de industria de automobile şi tractoare, produse pentru industria minieră, aeronautică, microelectronică şi altele.

Asimilarea în ţară a cauciucului etilen-propilen-dienic şi, în perspectivă, a cauciucurilor nitrilice constituie un suport material de mare însemnătate pentru industria de prelucrare a cauciucului, în mod nemijlocit pentru realizarea unor articole tehnice cu rezistenţă la intemperii şi a unor produse destinate exploatării în contact cu solvenţi, uleiuri etc.

Colaborarea tot mai strînsă între cercetătorii din domeniul sintezei elastomerilor şi cercetătorii ce-şi consacră activitatea prelucrării şi realizării produselor din cauciuc oferă posibilităţi reale pentru a concretiza în mod tot mai eficient gîndirea creatoare a oamenilor de ştiinţă şi specialiştilor din aceste domenii în slujba progresului economiei naţionale.

FELICIA A. STOENESCU

Tehnopolimeri

D.C. 678.01:62

Data on the situation of engineering polymers on a world level and in Romania are presented. The preoccupations of the researchers regarding this new group of macromolecular compounds and the characteristics of the engineering polymer manufactured in our country are discussed.

Д.К. 678.01:62

Статья содержит данные о состоянии технополимеров в мире и в СРР. Излагаются работы румынских исследователей, связанные с этой новой группой макромолекулярных соединений и показатели производимых в СРР технополимеров.

Dezvoltarea unor ramuri de înaltă tehnicitate ale economiei naţionale din R.S.R. impune, ca o necesitate imperioasă, asigurarea unor noi materiale, cu proprietăţi speciale, printre care se numără şi tehnopolimerii.

Materialele termoplastice pentru inginerie sau tehnopolimerii constituie un subiect actual, frecvent întîlnit în literatura de specialitate din ultima perioadă. Utilizaţi aproape exclusiv pentru domenii tehnice, ei se caracterizează prin înalte performanţe în ceea ce priveşte proprietăţile mecanice şi electrice, stabilitate dimensională, termică şi chimică, precum şi printr-un grad ridicat de prelucrabilitate. O delimitare netă a acestei noi clase de polimeri este greu de făcut, în prezent remarcîndu-se tendinţa tot mai accentuată de a fi incluse în această categorie şi materiale plastice tradiţionale, înnobilate prin diferite procedee, de exemplu prin compoundare.

Principalii tehnopolimeri, enumeraţi în ordinea descrescătoare a consumului, sînt: poliamidele, policarbonaţii, poliacetalii, poliesterii termoplastici (polietilen- şi polibutilentereftalatul), polioxifenilena şi o serie de polimeri foarte speciali: polisulfura de fenilen, polisulfone şi polietersulfone, poliamidimide, poliesteri aromatici. Unii autori includ, în mod justificat, în rîndul tehnopolimerilor şi alţi compuşi macromoleculari speciali, ca: siliconii şi polimerii fluoruraţi.

În ţara noastră sînt utilizaţi mulţi tehnopolimeri, unii dintre ei fiind produşi în instalaţii industriale realizate pe baza cercetărilor proprii, după cum se va arăta mai departe.

Consideraţii economice

Cu toată criza mondială de materii prime şi de energie, care începînd din anii 1974—1975 a frînat ritmul de dezvoltare a materialelor plastice, s-a demonstrat, şi în prezent este unanim recunoscut, faptul că actuala conjunctură energetică mondială tinde să favorizeze materialele plastice, mai puţin consumatoare de energie decît multe dintre materialele tradiţionale. Astfel, numai 3—4% din ţiţeiul extras este transformat în materiale plastice [1, 2, 3], iar conţinutul energetic al polimerilor este inferior celui al metalelor, după cum reiese din figura 1 [1, 4].

Luînd în considerare tehnopolimerii, care în multe cazuri înlocuiesc metalele, merită să fie amintite şi alte avantaje de primă importanţă, care se alătură aspectelor energetice menţionate, şi anume: greutatea specifică mică şi prelucrabilitatea lor, posibilitatea de a obţine printr-o singură operaţie forme complicate, eliminînd astfel asamblări şi finisări ulterioare costisitoare.

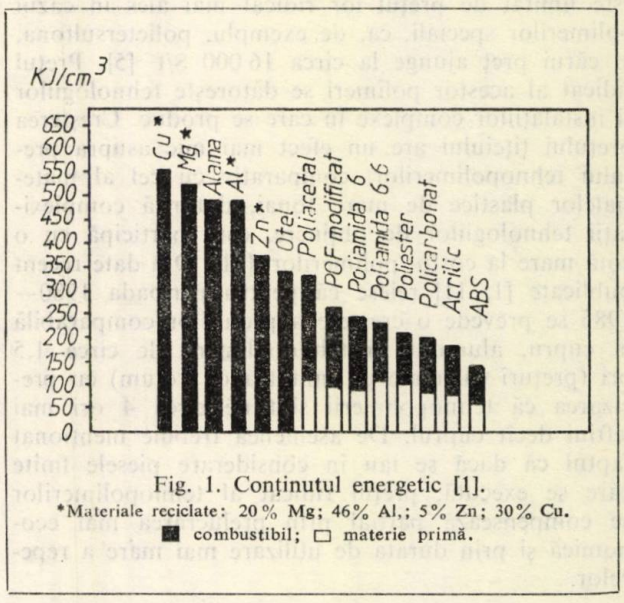


Fig. 1. Conţinutul energetic [1].
*Materiale reciclate: 20% Mg; 46% Al.; 5% Zn; 30% Cu.
■ combustibil; □ materie primă.

FELICIA A. STOENESCU, director, ICECHIM, Centrul de cercetări materiale plastice — Bucureşti.

Deşi se înregistrează o rapidă dezvoltare a utilizării tehnopolimerilor, ei reprezintă o pondere mică în consumul de materiale plastice. Astfel, în anul 1978, în Europa Occidentală, consumul lor a reprezentat aproximativ 5% din valoarea vînzărilor de materiale plastice şi numai 2% din tonaj [1]. Pentru ilustrare, în tabelul 1 se prezintă consumul de tehnopolimeri din două zone geografice puternic industrializate, şi anume: S.U.A., în anul 1978 [5], şi Europa Occidentală, în anul 1979 [6, 7].

Tabelul 1

CONSUMUL DE TEHNOPOLIMERI, MII t/AN

Polimer	S.U.A., 1978	Europa Occidentală, 1979
Poliamide	120	175
Policarbonat	100	65
Polifenilenoxid modificat	64	36
Poliacetal	45	53
Poliesteri termoplastici	23	93
Polifenilensulfură cu 40% fibră de sticlă	2	8
Polisulfone	5	
Polietersulfone	0,03	
Poliamidimide	0,2	
Poliesteri aromatici	0,01	

Multiplele avantaje pe care le prezintă tehnopolimerii fac ca dinamica prevăzută pentru următorii 10 ani să fie ascendentă, cu o rată anuală de creştere de 10—22%, care depăşeşte cu mult prevederile de 4—7% pentru materialele plastice uzuale, de mare tonaj [8, 9]. Se estimează [2] că cererea de tehnopolimeri pe plan mondial, în anul 1985, va fi de circa 800 000 t, de trei ori mai mare decît în anul 1975. Principalii consumatori vor fi electrotehnica şi electronica, industria mijloacelor de transport şi în special auto, preocupată de reducerea greutăţii vehiculelor, construcţiile de maşini, precum şi construcţiile de locuinţe (panouri solare, etc.). [1, 5, 10].

Consumul acestor materiale cu înalte performanţe este limitat de preţul lor ridicat mai ales în cazul polimerilor speciali, ca, de exemplu, polietersulfona, al cărui preţ ajunge la circa 16 000 $/t [5]. Preţul ridicat al acestor polimeri se datoreşte tehnologiilor şi instalaţiilor complexe în care se produc. Creşterea preţului ţiţeiului are un efect mai mic asupra preţului tehnopolimerilor, comparativ cu cel al materialelor plastice de mare tonaj, datorită complexităţii tehnologiilor de obţinere, care participă cu o cotă mare la costul polimerilor [11]. Din date recent publicate [1, 11] reiese că pentru perioada 1980—1985 se prevede o creştere a preţurilor comparabilă la cupru, aluminiu şi tehnopolimeri, de circa 1,5 ori (preţuri calculate pe unitatea de volum) cu precizarea că tehnopolimerii sînt de circa 4 ori mai ieftini decît cuprul. De asemenea trebuie menţionat faptul că dacă se iau în considerare piesele finite care se execută, preţul ridicat al tehnopolimerilor se compensează parţial prin prelucrarea mai economică şi prin durata de utilizare mai mare a reperelor.

Principalii tehnopolimeri

Deosebindu-se de polimerii pentru fire şi fibre sintetice, *poliamidele* termoplastice deţin primul loc în ceea ce priveşte producţia de tehnopolimeri. Dintre cele patru tipuri de poliamide termoplastice importante comercializate pe plan mondial, poliamidele 6 şi 6,6 reprezintă 85—90%.

Poliamida 6 se sintetizează prin polimerizarea hidrolitică sau anionică a ε-caprolactamei. Cercetările efectuate în R.S.R. privind acest polimer au avut drept scop cunoaşterea chimismului şi aspectelor tehnologice ale procesului de polimerizare a ε-caprolactamei, caracterizarea polimerilor, studiul modificării polimerului prin compoundare [12, 13, 14]. Cercetările s-au valorificat prin realizarea unor instalaţii industriale în care se produce poliamida 6 sub formă de granule, prin procedeul hidrolitic, sau sub formă de bare şi plăci, prin polimerizare anionică activată, în bloc.

Proprietăţile principale ale acestui polimer natur sau cu diverşi aditivi, ca: grafit, negru de fum şi bisulfură de molibden, denumit Relon sau Duramid, sînt redate în tabelul 2.

Poliamida anionică, sub formă de bare şi plăci, datorită caracteristicilor sale fizico-mecanice foarte bune şi rezistenţei superioare la frecare şi uzură, şi-a găsit aplicaţii numeroase, în special în industria constructoare de maşini şi în industria textilă, pentru roţi dinţate mari, bucşe, lagăre, suveici, came [15], înlocuind metalele.

Pentru lărgirea gamei sortimentale de poliamidă 6, s-au cercetat procedeul continuu de polimerizare anionică în bloc a ε-caprolactamei, precum şi polimerizarea în dispersie, în prezenţă de catalizatori alcalini şi activatori mono- şi bifuncţionali, prin care rezultă polimerul sub formă de pulbere. Poliamida

Tabelul 2

CARACTERISTICILE POLIAMIDELOR ROMÂNEŞTI

Nr. crt.	Caracteristici	Poliamida 6		
		pt. injecţie natur	bare şi plăci*	
			Săvineşti	I.C.D.
		Relon P	Relon **	Duramid ***
1	Densitatea la 20°C, g/cm³	1,13—1,15	1,14—1,18	
2	Rezistenţă la tracţiune min, daN/cm²	600	500	600
3	Alungirea la rupere, %	min. 200	20—100	min. 20
4	Rezistenţa la încovoiere min, daN/cm²	600—700	600	600
5	Modul de elasticitate la încovoiere, min., daN/cm²	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
6	Rezistenţa la şoc pe epruvete crestate (Charpy), daN·cm/cm²	min. 8,3	6—7	min. 7
7	Rezistenţa la şoc pe epruvete necrestate (Charpy), daN.cm/cm²	F. R.	F.R.	F.R.
8	Duritatea Brinell, daN/cm²	min. 950	—	min. 800
9	Punct de înmuiere Vicat, °C	200	205	205

* Prin procedeul de polimerizare anionică
** Natur şi cu 4% grafit
*** Natur şi sortimente cu 2—4% grafit; 0,5—2% MoS_2

obținută are $\overline{M}$ mai mare și este un material interesant, cu proprietăți adecvate atît pentru formare prin injecție, cît și pentru acoperiri anticorosive sau antifricțiune pentru metale. De asemenea se poate compounda cu polimeri uzuali, ca: PVC, polietilenă de înaltă densitate, copolimer ABS, realizîndu-se aliaje cu proprietăți noi sau îmbunătățite.

Al doilea tip foarte răspîndit de tehnopolimer cu structură amidică este poliamida 6,6, care se produce preferențial în S.U.A. De exemplu, în anul 1978, s-au produs în S.U.A. 26% poliamidă 6 și 61% poliamidă 6,6 [16]. Se obține prin policondensarea acidului adipic cu hexametilendiamina și are proprietăți apropiate de poliamida 6.

Dintre tehnopolimerii poliamidici merită a fi menționate și poliamidele 11 și 12. Prima se obține prin policondensarea acidului ω-aminoundecanoic, care se prepară printr-o tehnologie complicată, plecînd de la uleiul de ricin.

Poliamida 12, polidodecanamida, are ca materie primă butadiena, din care se sintetizează laurillactama, monomer care sub acțiunea căldurii și a unui catalizator polimerizează cu conversie mare.

Poliamidele 11 și 12 posedă caracteristici superioare, de pildă absorbție foarte mică de apă și rezistență bună la temperaturi scăzute, dar din cauza prețului ridicat, aproape dublu față de poliamida 6,6, sînt solicitate numai pentru utilizări speciale, ca protecții anticorosive și electroizolante pentru metale.

Clasa tehnopolimerilor poliamidici se dezvoltă continuu prin noi perfecționări care vizează îmbunătățirea unor proprietăți, ca: stabilitatea la căldură, rezistența la ardere, transparența și prelucrabilitatea.

Policarbonații sînt esteri ai acidului carbonic cu difenoli, în principal fiind utilizat bisfenolul A (4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propan).

Produși industrial din anul 1958, s-a înregistrat o creștere constantă a consumului de policarbonați, 10—12% anual, care se prevede a se menține și în următorii ani (circa 10%) [17].

Cercetările românești privind policarbonatul au fost orientate inițial spre sinteza polimerului prin policondensarea interfacială a bisfenolului A cu fosgenul. Elementele de originalitate privind sinteza și purificarea polimerului au format obiectul mai multor brevete de invenție [18].

Studiile privind obținerea policarbonatului prin policondensare în topitură, din difenilcarbonat și bisfenol A, au investigat multiple aspecte privind reacțiile de transesterificare și policondensare, optimizarea parametrilor tehnologici. Pentru modificarea proprietăților de bază ale policarbonatului, în scopul creșterii rezistenței acestuia la diverse solicitări, s-a studiat stabilizarea termică și la radiații UV, fie direct din sinteză, fie prin aditivare la prelucrare [19].

O preocupare majoră a cercetătorilor o constituie continuizarea procedeului de policondensare în topitură. În acest sens s-a experimentat un tip de reactor pelicular și se aprofundează ingineria procesului, insistîndu-se asupra modelării și conducerii acestuia pe baze matematice.

Alte direcții de cercetare vizează sinteza de copolicarbonați, cu alți compuși dihidroxilici, sau de copoliesteri, precum și modificarea policarbonatului prin aliere cu poliamide, polietilentereftalat, ABS, armarea cu fibre de sticlă.

Din anul 1978 se produc industrial, printr-un procedeu în topitură, mai multe tipuri de policarbonat, natur și colorat, care pot fi prelucrate prin extrudere sau formare prin injecție, ale căror caracteristici fizico-mecanice se prezintă în tabelul 3. Policarbonatul românesc are proprietăți comparabile cu produse analoage străine și este mult solicitat pentru repere pentru industria constructoare de mașini, automatică, electrotehnică.

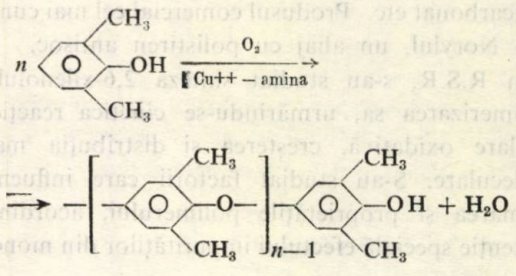
O altă clasă de polimeri care și-a consolidat poziția în grupul materialelor termoplastice inginerești sînt *poliesterii saturați:* polietilentereftalatul (PET) și polibutilentereftalatul (PBT) pentru care se estimează una dintre cele mai mari rate de creștere a consumului mondial, de 15—22%, pînă în anul 1985 [6, 8].

Polialchilentereftalații tehnopolimeri sînt tipuri diferite de cele folosite pentru fibre, avînd $\overline{M}$ mai mari care se realizează prin postpolicondensare în fază solidă. Polibutilentereftalatul se deosebește de polietilentereftalat prin Tg mai mic și viteză de cristalizare mai mare, proprietăți care îmbunătățesc sensibil prelucrabilitatea polimerului, făcînd posibilă reducerea temperaturii de formare prin injecție.

Progresele care se înregistrează în această clasă de polimeri derivă, în principal, din controlarea cristalinității, a proprietăților polimerilor, modificînd, de exemplu structura chimică prin înlocuirea parțială a diolului sau a compusului dicarboxilic.

Paralel cu cercetările privind poliesterii saturați pentru fibre sintetice, în Institutul de cercetări chimice din București s-a studiat obținerea poliesterilor termoplastici. Cercetările au dus la elaborarea tehnologiilor pentru un polietilentereftalat modificat cu neopentilglicol și pentru un polibutilentereftalat-adipat [20, 21], materiale plastice care se vor produce industrial în următorii ani. Caracteristicile acestor copoliesteri prelucrabili prin injecție, folosiți preponderent pentru repere de precizie destinate electronicii și construcțiilor de mașini, se prezintă în tabelul 3.

Descoperirea polimerizării prin cuplare oxidativă a fenolilor 2,6-disubstituiți în anul 1959 [22] a dus la apariția pe piața mondială, după numai cîțiva ani, a unei noi clase de polimeri termoplastici: poliarileneterii, reprezentați prin *polioxifenilena* (POF). Acest polimer amorf se obține prin polimerizarea oxidativă a 2,6-xilenolului, catalizată de complecși formați din săruri cuprice—amine alifatice, după schema:



Tabelul 3

CARACTERISTICILE POLICARBONAȚILOR (OLTILON) ȘI POLIESTERILOR TERMOPLASTICI ROMÂNEȘTI

Nr. crt.	Denumire caracteristică	Metodă	OLTILON natur				Polialchilentereftalat	
			5	10	15	20	PET-NPG	PBT modificat
1	Greutatea specifică, min., g/cm³	STAS 5886-68	1,2	1,2	1,2	1,2	—	—
2	Indicele de fluiditate, g/10′	STAS 9047-71	2,0—6,9	7,0—11,9	12—18,9	19—25	—	—
3	Rezistența la tracțiune la rupere, min., daN/cm²	STAS 6642-73	640	640	600	600	245	316
4	Rezistența la tracțiune la limita sup. de curgere, daN/cm²	STAS 6642-73	630	630	600	600	600	480—630
5	Alungirea la rupere, min. %	STAS 6642-73	90—120	90—120	90—120	90—120	90	140
6	Tensiunea de încovoiere la rupere, min. N/mm²	STAS 5874-73	90	90	90	90	60—84	47—50
7	Modul de elasticitate la încovoiere, min., N/mm²	STAS 5874-73	2 400	2 300	2 300	2 300	2 300	2 300
8	Duritatea Brinell., min. N/mm²	STAS 5871-75	9,5	9,5	9,5	9,5	9,0	9,5
9	Punctul de înmuiere Vicat în aer, min, °C	STAS 6921-64	155	155	154	154	—	—
10	Rezistența la încovoiere prin șoc, la 20°C, daNcm/cm²	STAS 5801-70						
	— epruvete necrestate		F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
	— epruvete crestate		30	25	25	20	3,0	3,0
11	Rezistivitatea de volum, min., Ω. cm	STAS 6107-73	1.10^{16}	1.10^{16}	1.10^{16}	1.10^{16}	—	—
12	Rezistivitatea de suprafață, Ω.	STAS 6107-73	1.10^{15}	1.10^{15}	1.10^{15}	1.10^{15}	—	—
13	Rigiditatea dielectrică, min., kV/mm	STAS 6257-73	17	17	17	17	—	—
14	Tangenta unghiului de pierdere la 1MHz, 23°C	STAS 2740-69	0,012	0,012	0,012	0,012	—	—
15	Constanta dielectrică la 1MHz, max.	STAS 2740-69	3,2	3,2	3,2	3,2	—	—
16	Absorbția de apă, max. %	STAS 5698-57	0,2	0,2	0,2	0,2	—	—

Activitatea catalitică a acestor complecși este asemănătoare cu aceea a unor enzime din natură care conțin cupru—cupru oxidaze—, adevărați transportori biologici de oxigen. Polimerizarea 2,6-xilenolului are loc cu viteză mare, la temperatura ambiantă (20—30°C) și la presiune atmosferică.

Polioxifenilena are proprietăți mecanice, termice și electrice foarte bune, care se mențin la valori ridicate și la temperaturi mai înalte, ca o consecință a rigidității lanțului polimeric și a Tg mare, circa 210° (tabelul 4 și figurile 2—6).

Din cauza viscozității foarte mari, în topitură, care face dificilă prelucrarea prin procedeele uzuale, polioxifenilena nu se folosește ca atare decît în scopuri speciale. Se utilizează în aliaj cu alți compuși macromoleculari, ca polistirenul și copolimeri stirenici, policarbonat etc. Produsul comercial cel mai cunoscut este Norylul, un aliaj cu polistiren antișoc.

În R.S.R. s-au studiat sinteza 2,6-xilenolului și polimerizarea sa, urmărindu-se cinetica reacției de cuplare oxidativă, creșterea și distribuția maselor moleculare. S-au studiat factorii care influențează formarea și proprietățile polimerului, acordîndu-se o atenție specială efectului impurităților din monomer, naturii și concentrației complexului catalitic, separării polimerului din mediul de reacție și purificării lui. În vederea construirii unei instalații industriale, alte cercetări se concentrează asupra ingineriei procesului.

În viitor este prevăzut a se investiga noi sisteme catalitice pentru polimerizarea oxidativă a 2,6-xilenolului și a altor comonomeri fenolici. O direcție de mare interes o constituie studiul compozitelor care se pot realiza prin modificarea polioxifenilenei cu alți polimeri, umpluturi etc., și corelarea morfologiei acestor compozite cu proprietățile lor.

Poliacetalii sînt reprezentați prin polioximetilenă și copolimeri. Homopolimerul se obține prin polimerizarea formaldehidei sau a trioxanului și stabilizarea grupelor finale semiacetalice prin reacții de esterificare, eterificare etc. Copolimerii poliacetalici se sintetizează în principal prin polimerizarea cationică, în prezență de acizi Lewis a trioxanului, trimerul ciclic al formaldehidei, cu dioxolan în proporție de 2—4% sau cu etilenoxid.

Luînd în considerare proprietățile poliacetalilor și baza de materii prime nepetrochimice, în R.S.R. s-a cercetat obținerea polioximetilenei și a copolimerilor săi [23]. Datorită dificultăților cunoscute,

Tabelul 4

PROPRIETĂȚILE TEHNOPOLIMERILOR [1]

Nr. crt.	Polimer	Caracteristici				
		Greutate specifică, g/cm³	Contracția la formare, mm/mm	Temperatura de deformare sub sarcină 18,6 kg/cm², kgf/cm²,	Modul de elasticitate la încovoiere, 10^4kgf/cm²	Șoc crestat Izod, 23°C kgf · cm/cm²
1	Poliamida 6	1,13–1,14	0,012–0,020	60–90	1,3–3,2	6,0–35,3
2	Poliamida 6,6	1,14	0,012–0,025	80–105	1,12–3,2	6,5–25,0
3	Poliamida 11	1,04–1,06	0,013	45–60	0,50–1,12	4,1–11,0
4	Poliamida 12	1,01–1,015	0,013–0,015	55–70	1,41–1,55	5,1–20,4
5	Policarbonat	1,20	0,005–0,008	130–140	2,38–3,52	8,2–87
6	Polietilentereftalat	1,37–1,39	0,015–0,016	50–80	2,32–3,0	2,2–6,0
7	Polibutilentereftalat	1,30–1,31	0,012–0,020	50–70	1,62–2,81	2,5–6,5
8	Acetal-homopolimer	1,42	0,020–0,025	121–124	2,39–3,02	7,1–12,5
9	Acetal-copolimer	1,41–1,42	0,014–0,030	110–125	2,60–2,64	5,4–8,2
10	Polioxifenilenă modificată	1,05–1,10	0,005–0,007	88–129	2,43–2,53	27,2–38,0
11	Polisulfura de fenilen	1,30–1,34	0,004	260	4,22	1,6
12	Polisulfona	1,37	0,006	203	2,62–2,65	7,1–8,7
13	Poliimida	1,43	0,012	360	3,16–3,37	5,4–8,2

legate de puritatea monomerului și de reproductibilitatea condițiilor de lucru, cercetarea s-a orientat spre polimerizarea și copolimerizarea trioxanului [24, 25].

Succesul acestui tehnopolimer cristalin se datorește caracteristicilor sale deosebite, cum sînt: rezistența mare la solicitări repetate, coeficientul de fricțiune mic, prelucrarea ușoară, ca urmare a viscozității mai mici a polimerului topit.

În rîndul tehnopolimerilor se poate include și polietilena cu $\overline{M}$ peste un milion, realizată în România în anul 1956 printr-un procedeu original de polimerizare a etilenei la presiune mică, în prezența amil-sodiului [26, 27]. Studiile efectuate au demonstrat performanțele acestui sortiment special de polietilenă, dintre care se menționează rezistența la șoc și uzură și stabilitatea dimensională la temperatură [28].

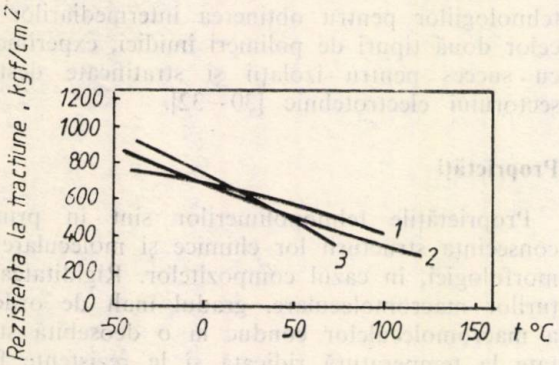


Fig. 2. Variația rezistenței la tracțiune cu temperatura: *1*—noryl; *2*—policarbonat; *3*—polioximetilenă.

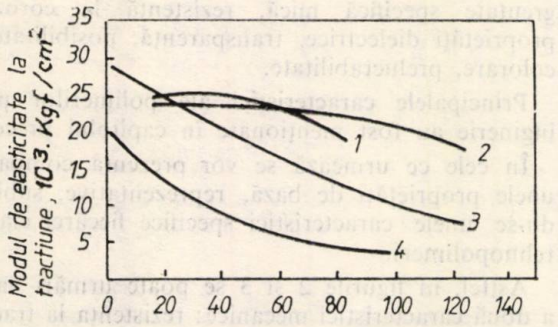


Fig. 3. Variația modulului de elasticitate cu temperatura:
1—noryl; *2*—policarbonat; *3*—polioximetilenă; *4*—poliamidă 6,6

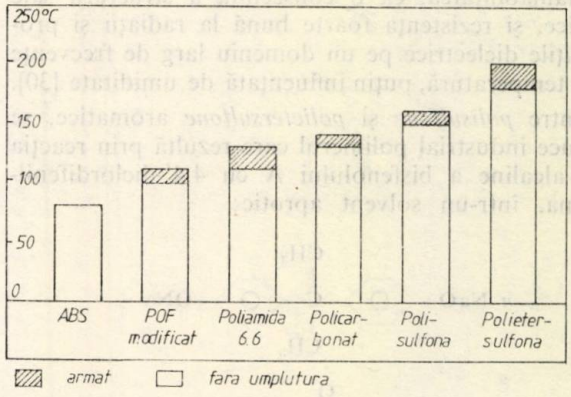


Fig. 4. Temperatura maximă de utilizare.

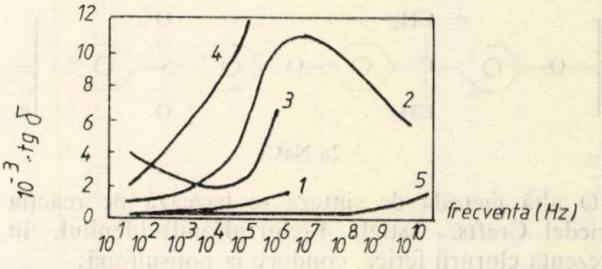


Fig. 5. Variația tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu frecvența:
1—noryl; *2*—policarbonat; *3*—polioximetilenă; *4*—poliester; *5*—teflon.

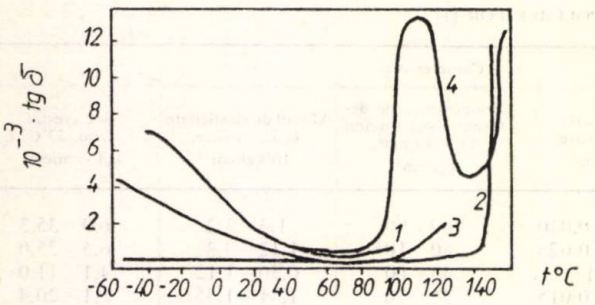
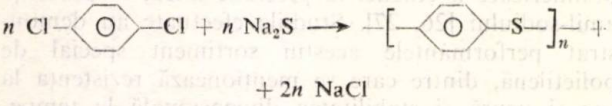


Fig. 6. Variația tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu temperatura:
1—noryl; *2*—policarbonat; *3*—polipropilenă; *4*—poliester.

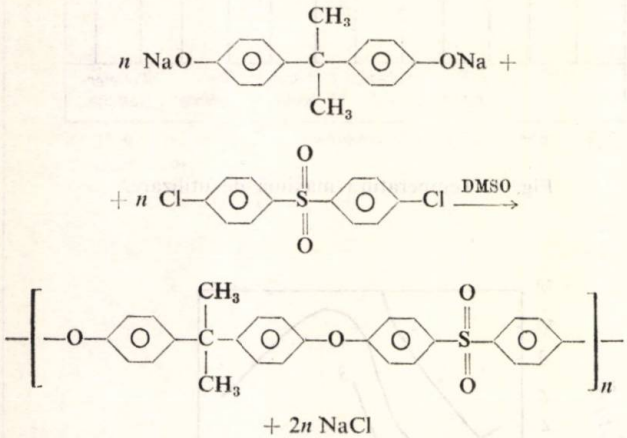
În continuare se vor prezenta tehnopolimerii speciali, termoplaste cu proprietăți mecanice și stabilitate termică foarte ridicată [29], dar care, din cauza prețurilor mari, se consumă în cantități foarte mici.

Polisulfura de fenilen se sintetizează prin reacția *p*-diclorbenzenului cu sulfura de sodiu într-un solvent polar, după schema:

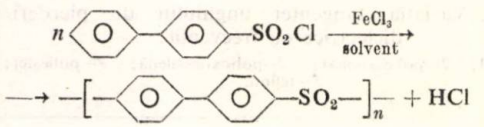


Acest polimer cristalin are o stabilitate excepțională la temperatură, depășind din acest punct de vedere majoritatea tehnopolimerilor. De reținut și neinflamabilitatea, ca o consecință a structurii sale chimice, și rezistența foarte bună la radiații și proprietățile dielectrice pe un domeniu larg de frecvențe și de temperatură, puțin influențată de umiditate [30].

Dintre *polisulfone* și *polietersulfone* aromatice, se produce industrial polimerul care rezultă prin reacția sării alcaline a bisfenolului A cu 4,4′-diclordifenilsulfona, într-un solvent aprotic:

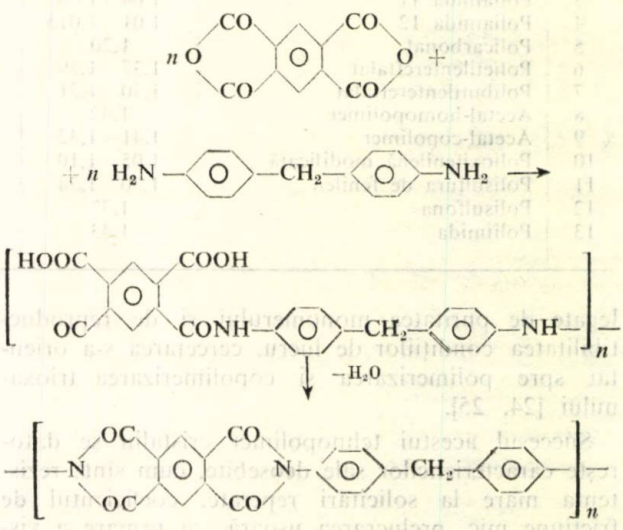


O altă metodă de sinteză se bazează pe reacția Friedel Crafts. Astfel, 4-(clorsulfonil)-difenilul, în prezența clorurii ferice, conduce la polisulfonă:



Polisulfona derivată de la bisfenolul A este un polimer amorf, transparent, cu caracteristici comparabile cu policarbonatul, pe care îl depășește în ceea ce privește stabilitatea termică și proprietatea intrinsecă de autostingere [6].

În sfîrșit, o clasă de polimeri cu stabilitate termică de excepție, mult studiată de cercetătorii români, este aceea a *poliimidelor*. O importanță practică are polimerul care se obține prin reacția diaminodifenilmetanului cu anhidrida piromelitică:



Un alt polimer cu structură imidică—bismaleimida—se sintetizează din aceeași diamină aromatică, prin reacție cu anhidrida maleică

Cercetările efectuate au condus la elaborarea tehnologiilor pentru obținerea intermediarilor și a celor două tipuri de polimeri imidici, experimentați cu succes pentru izolații și stratificate destinate sectorului electrotehnic [30—32].

Proprietăți

Proprietățile tehnopolimerilor sînt în principal consecința structurii lor chimice și moleculare și a morfologiei, în cazul compozitelor. Rigiditatea lanțurilor macromoleculare, gradul înalt de ordonare a macromoleculelor conduc la o deosebită stabilitate la temperatură ridicată și la rezistențe foarte bune la solicitări mecanice. La acestea se adaugă combinația de proprietăți specifice polimerilor, combinație care nu se mai întîlnește la alte materiale: greutate specifică mică, rezistență la coroziune, proprietăți dielectrice, transparență, posibilitatea de colorare, prelucrabilitate.

Principalele caracteristici ale polimerilor pentru inginerie au fost menționate în capitolul precedent.

În cele ce urmează se vor prezenta, comparativ, unele proprietăți de bază, reprezentative, subliniindu-se unele caracteristici specifice fiecărei clase de tehnopolimeri.

Astfel, în figurile 2 și 3 se poate urmări variația a două caracteristici mecanice: rezistența la tracțiune și modulul de elasticitate, în domeniul de temperatură −50°C+200°C [33]. Rezistența la șoc se dă în tabelul 4 [1]. Se remarcă superioritatea netă a policarbonatului din acest punct de vedere.

Pentru ilustrarea proprietăților termice, în tabelul 4 se prezintă temperatura de deformare sub sarcină, iar în figura 4 se pot urmări temperaturile limită de utilizare continuă a unor tehnopolimeri, comparativ cu copolimerul ABS, considerat ca unul dintre termoplastele uzuale cele mai stabile la acțiunea căldurii [3]. Reiese că majoritatea tehnopolimerilor pot funcționa la temperaturi cuprinse între 120 și 150°C, polietersulfona la 200°C, iar poliimidele chiar la 300°C, comparativ cu copolimerul ABS, a cărei temperatură maximă de lucru este de aproximativ 80°C. Prin armare sau adaos de umpluturi, stabilitatea termică va putea depăși valorile prezentate.

Dintre proprietățile electrice se prezintă comparativ permitivitatea dielectrică: variația tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu temperatura și cu frecvența (fig. 5 și 6); se remarcă buna conservare a proprietăților dielectrice în special în cazul polioxifenilenei.

Merită a fi menționate absorbția cea mai mică de apă și stabilitatea chimică remarcabilă a polioxifenilenei.

Prelucrarea

Deși majoritatea tehnopolimerilor se pot prelucra prin procedeele clasice: injecție, extrudere etc., și pe echipamentele uzuale, totuși formarea prin injecție este tehnologia cea mai răspîndită. Pentru unii dintre tehnopolimeri se pot folosi tehnici mai speciale, ca: sinterizarea în cazul poliamidelor pulbere sau termoformarea polioxifenilenei.

Concluzii

Se poate afirma că multe dintre domeniile tehnice moderne, prevăzute a se dezvolta în țara noastră sînt dependente de tehnopolimeri, a căror producție se va realiza prin valorificarea cercetărilor proprii.

Ca o consecință, tehnopolimerii ocupă un loc prioritar în programul de cercetare în domeniul materialelor plastice din perioada 1981—1985.

Producția de polimeri inginerești din R.S.R. se va dezvolta cu o rată anuală mult superioară ramurii de bază, prin punerea în funcțiune de noi instalații, perfecționarea tehnologiilor și diversificarea sortimentelor existente. Plecînd de la monomerii și polimerii cunoscuți, prin modificări chimice (copolimerizare, grefare) sau prin compoundări mecanotermice de materiale polimerice avînd diferite structuri, cu aditivi (umpluturi, materiale de ramforsare, etc.) se vor realiza copolimeri și aliaje cu proprietăți noi, superioare.

Studierea structurii și caracteristicilor, a tehnologiilor de prelucrare și stabilirea utilizărilor specifice ale fiecărui tehnopolimer va duce la valorificarea corectă a proprietăților acestor materiale cu înalte performanțe, competitive atît calitativ, cît și din punct de vedere economic cu materialele tradiționale.

Deși în multe utilizări tehnopolimerii sînt înlocuitori de metale, trebuie subliniat faptul că valoarea reală a acestor materiale moderne depășește această concepție.

Bibliografie

1. * * * Eng. Mat. and Design, sept. 1979, p. 37
2. * * * Chem. Marketing Reporter **2** July, 1979, p. 4
3. WILLERSINN, H., Kunststoffe Plastics, 3, 1981, p. 16
4. ARDEMAGNI, G. P., Poliplasti, oct. 1980, p. 175
5. KIRK OTHMER, Encyclopedia ed. 3., **9**, 1980, p. 119
6. HUTCHISON, T. O., Modern Plastics International, March 1981, p. 37.
7. * * * Kunststoffe **70**, nr. 10, 1980, p. 612
8. * * * Chem. Eng. News, **10**, noiemb. 1980, p. 19
9. * * * Chem. Week, 3, sept., 1980, p. 14
10. * * * Chem. Marketing Reporter, **22**, sept. 1980, p. 4
11. * * * Plastiques Modernes et Elastomères **32**, nr. 7, 1980, p. 55
12. IONESCU, I. V. și GULUȚĂ, F., Stud. Cerc. Chimie, **22**, nr. 4, 1974, p. 499
13. GULUȚĂ, F. si IONESCU, I. V., Ind. Ușoară **22**, nr. 3, 1975, p. 122.
14. IONESCU, I. V., GOȘA, K. și PREDESCU, A., Rev. Roumaine Chimie **24**, nr. 1, 1979, p. 85
15. ISĂCESCU, D. A. și colab. Brevet R.S.R. nr. 60102, 1974
16. * * * Kunststoffe, **69**, nr. 9, 1979, p. 515
17. LÉVI, C., Plastiques Modernes et Elastomères oct. 1979, p. 86
18. a. UNGUREAN N și colab. Brevet R.S.R. nr. 42540, 1964
    b. UNGUREAN N. și colab. Brevet R.S.R. nr. 42770, 1964
    c. BUHESCU R. și colab. Brevet R.S.R. nr. 42774, 1964
    d. VĂLULESCU G. și co'ab. Brevet R.S.R. nr. 42775, 1964
19. HERȚOG, A. M. și colab. Brevet R.S.R. nr. 63431, 1976
20. OPRIȘ, M., DRĂGHICI, M. și ȘTEFĂNESCU, A., Brevet R.S.R. nr. 73349, 1979.
21. OPRIȘ M. și colab. Comunicare la Simpozionul tehnico-științific „Progrese și perspective în fabricarea și prelucrarea fibrelor chimice" — Săvinești, mai 1980.
22. HAY, A. S., BLANCHARD, H. S., ENDERS, G. F., EUSTANCE, J. W., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 6335
23. NICULIU, C., SCHLOSSER, L., GOIDEA, D., Mat. plastice **4**, nr. 6, 1967, p. 275
24. BARBAT, A., KOVACS, E., Mat plastice **5**, 1968, p. 74
25. BARBAT, A., Rev. Chim. **17**, nr. 12, 1966, p. 744
26. NENIȚESCU, C. D., HUCH, AL., HUCH, C., Angew. Chemie **68**, 1956, p. 438
27. NENIȚESCU, C. D., HUCH, AL., HUCH, C., Brevet R.S.R. nr. 41199, 1957
28. GOLDENBERG, N., BOAINGIU, T., Rev. Chimie **13**, 1962, p. 357
29. BROWNBILL, D., Modern Plastics International, Jul. 1980, p. 24
30. BRUMĂ, M., MANDRIC, GH., TOLAN, M., BARBU, GH., Brevet R.S.R. nr. 69820, 1980
31. CHIRIAC, C. I., PETRACHE, GH., BRUMĂ, M. Brevet R.S.R. nr. 68062, 1980
32. MANDRIC, C. și colab. Brevet R.S.R. nr. 98039, 1979.
33. FIKESOVA A. Plastiche hmoty a kaucuk, **12**, 1970, p. 365
34. HORUN S. Memorator de materiale plastice și auxiliari, Ed. tehnică, București, 1973.

BUJOR OLTEANU
ION ZÎRNĂ

Contribuția cercetării științifice și dezvoltării tehnologice în prelucrarea țițeiului

D.C. 665.6

The present paper is showing the main aspects of the research and tehnological development applied in processing crude oil all over the world, pointing out the present tendencies of development in the conditions generated by the world energy crisis. It is underlined the necessity to increase the complexity degree of petroleum processing in order to economize crude oil resources and to obtain products of high value.

There are reviewed the main up to date technologies elaborated and applied in Romania showing also the contribution of our researches and design work to the best use of crude oil.

Д.К. 665.6

Статья представляет основные аспекты исследования и технологического развития, применяемые в переработке нефти мирового масштаба, основываясь на современных стремлениях развития в условиях, создавшихся из — за всемирного энергетического кризиса.

Отмечается необходимость увеличения комплексности переработки нефти с целью экономии ее ресурсов и с целью получения высокоценных продуктов.

Рассмотрены основные современные технологические процессы переработки, разработанные и внедренные в С. Р. Румынии, представляющие вклад отечественного исследования и проектирования для наивысшего использования нефти.

1. Perspectiva prelucrării țițeiului în contextul crizei energetice mondiale

Dintre toate resursele de energie utilizate în lume, în ultimele decenii și în prezent, petrolul are cel mai important rol, ponderea sa reprezentînd aproximativ 60% în balanța energetică mondială.

Una dintre principalele cauze ale actualei crize energetice o constituie scăderea considerabilă a rezervelor de țiței, rezerve care în condițiile consumurilor previzibile pentru viitorul relativ apropiat, vor face deosebit de dificilă acoperirea necesităților după anul 2000.

În actualele condiții, la scară mondială, se depun eforturi susținute pentru înlocuirea într-o măsură tot mai mare a țițeiului ca sursă de energie cu alte surse de energie, cum sînt: cărbune, energie hidraulică, solară, geotermală, nucleară, hidrogen etc. Utilizarea acestor surse, la nivelul permis de tehnologia dezvoltată pînă în prezent, nu în toate cazurile este competitivă cu folosirea produselor petroliere care sînt comod de transportat, au valoare energetică mare pe unitate de volum și sînt, în general, nepoluante. În plus, majoritatea covîrșitoare a mijloacelor actuale prin care se produce energia sub diferitele forme, necesare civilizației moderne (motoare cu ardere internă, motoare reactive, dispozitive de ardere industriale și casnice etc.), au fost elaborate și perfecționate în decursul timpului pentru specificul fizico-chimic al produselor petroliere; ca urmare, trecerea la utilizarea unor noi surse de energie are implicații profunde, care necesită cercetări, experimentări, eforturi materiale și timp.

Eforturile depuse de oamenii de știință din întreaga lume creează premisele necesare pentru ca pe măsura limitării surselor disponibile de țiței să fie introduse surse de energie alternative, care să satisfacă necesitățile viitoare de energie.

Paralel cu eforturile depuse pentru dezvoltarea noilor surse de energie, se impune ca resursele de petrol existente să fie folosite în mod rațional și cu maximum de eficiență, în așa fel încît rezervele actuale să poată acoperi în mod satisfăcător cerințele pentru perioada de timp necesară introducerii pe scară largă a noilor resurse energetice alternative.

2. Tendințe actuale în domeniul tehnologiei de prelucrare a țițeiului

Una dintre principalele acțiuni de economisire a țițeiului este utilizarea cît mai eficientă a acestuia. Rolul major în această acțiune îl are prelucrarea țițeiului, în care adoptarea unor tehnologii adecvate și modernizarea tehnologiilor existente reprezintă un potențial de reducere a consumului de țiței.

Utilizarea eficientă a țițeiului a devenit în ultimul timp imperios necesară, ca urmare a creșterii continue a prețului acestuia. Este de la sine înțeles că acest aspect interesează în mod deosebit țările importatoare de țiței.

Măsurile pentru economisirea energiei în prelucrarea țițeiului vizează în primul rînd reducerea consumului de țiței, pentru obținerea unor cantități date de produse dorite, și reducerea consumurilor

BUJOR OLTEANU, director adjunct tehnic și ION ZÎRNĂ, secretar științific, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

energetice, cunoscut fiind faptul că rafinăriile şi procesele de prelucrare sînt mari consumatoare de energie. Aceste deziderate se pot atinge printr-o prelucrare complexă bazată pe tehnologii perfecţionate, care să asigure un grad cît mai avansat de convertire a ţiţeiului în produse utile şi de valoare ridicată, respectiv maximizarea producţiei de carburanţi superiori şi materii prime pentru petrochimie în detrimentul produselor reziduale.

Efectul creşterii adîncirii de prelucrare asupra valorificării superioare a ţiţeiului este arătat în tabelul 1, în care se prezintă necesarul de ţiţei pentru obţinerea unei tone de carburanţi şi distilate, în diferite variante de complexitate a prelucrării [1].

Tabelul 1

NECESARUL DE ŢIŢEI PRELUCRAT, t, PENTRU OBŢINEREA UNEI TONE DE CARBURANŢI ŞI DISTILATE, ÎN FUNCŢIE DE ADÎNCIREA PRELUCRĂRII

Ţiţei prelucrat, t	Variante de prelucrare
1,87	DA, RC, FG
1,3	DA, RC, DV, CC, FG
1,12	DA, RC, DV, CC, FG, Cx.
1,02	DA, RC, DV, CC, FG, Cx, HDR

Notă: *DA* — distilare atmosferică; *RC* — reformare catalitică; *FG* — fracţionare de gaze; *DV* — distilare în vid; *CC* — cracare catalitică; *Cx* — cocsare întîrziată; *HDR* — hidrodesulfurarea şi prelucrarea reziduului de vid.

Prin folosirea tehnologiilor perfecţionate, în măsură să asigure obţinerea de produse superioare cu consumuri energetice scăzute, adîncirea prelucrării conduce concomitent şi la o valorificare avansată a ţiţeiului prelucrat. În figura 1 se ilustrează creşterea valorificării ţiţeiului în funcţie de adîncirea prelucrării. În graficul respectiv, adîncirea prelucrării este exprimată ca grad de complexitate calculat după indicii de complexitate Nelson [2].

Tot în graficul din figura 1 este trasat şi consumul energetic specific. Se observă că mărirea complexităţii duce la creşterea valorificării ţiţeiului, creşterea fiind mai puternică spre complexităţi mari. În acelaşi timp, panta creşterii consumurilor specifice energetice la complexităţi mari este mult mai mică decît panta creşterii valorificării.

Necesitatea adîncirii prelucrării şi a creşterii gradului de valorificare a ţiţeiului a condus în ultimul deceniu la intensificarea eforturilor pentru realizarea unor tehnologii noi şi perfecţionarea tehnologiilor existente. În cele ce urmează se prezintă o scurtă trecere în revistă a progreselor realizate în domeniul principalelor procese tehnologice din prelucrarea ţiţeiului.

Reformare catalitică. În ultimii ani, procesul de reformare catalitică a înregistrat progrese deosebite prin folosirea unor noi catalizatori — de regulă bimetalici — cu stabilitate mărită, ceea ce a permis exploatarea în condiţii favorabile obţinerii de performanţe superioare şi cu diminuarea consumurilor energetice, respectiv reducerea presiunii de lucru şi a rapoartelor de recirculare hidrogen/materie primă. Unele instalaţii intrate recent în funcţiune operează la presiuni de 10 kgf/cm² sau chiar mai scăzute. Avantajele prezentate de procesul de reformare

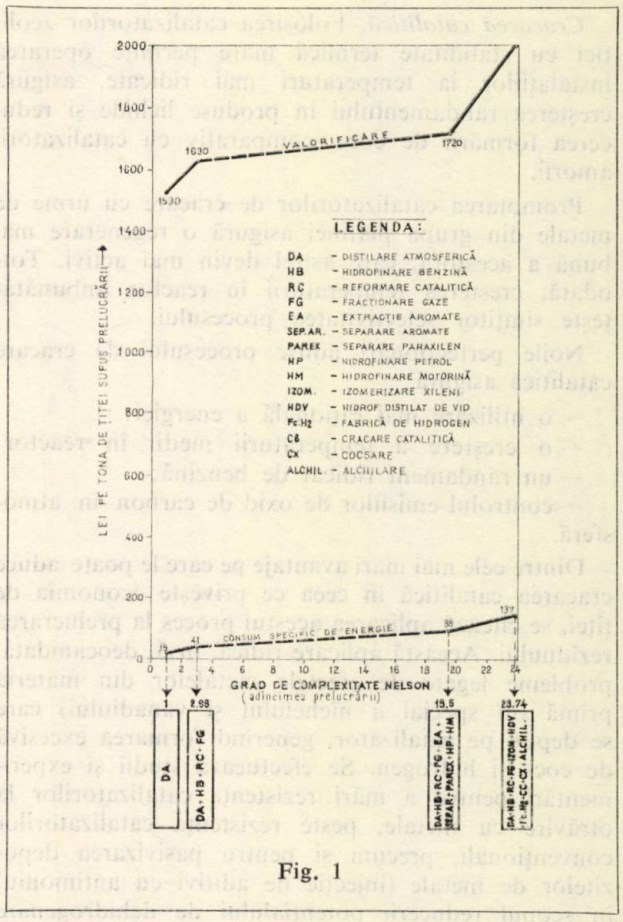


Fig. 1

catalitică la presiuni joase pe catalizatori bimetalici sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATE COMPARATIVE ÎNTRE PROCESE DE REFORMARE CATALITICĂ (VALORI MEDII)

Nr. crt.	Parametrul	Tipul instalaţiei		
		cu catalizatori monometalici	cu catalizatori bimetalici	
			semiregenerativ	regenerare continuă
1	Presiune de lucru, kgf/cm²	înaltă	medie	joasă
2	Viteza de volum, h^{-1}	bază	+1	+1
3	Raportul hidrogen/materie primă	bază	−2	−4
4	Randament benzină (C_5+), % gr.	bază	+4	+7
5	COR	bază	+4	+8
6	H_2,%gr.	bază	+0,5	+1

Rapoartele de recirculare mai reduse şi măsurile speciale luate la proiectarea utilajelor au permis reducerea substanţială a consumurilor de energie în instalaţiile de reformare [3]. Valorile consumurilor variază în funcţie de condiţiile de lucru, dar ca valori orientative pentru consumurile specifice raportate la un metru cub de materie primă pot fi date următoarele cifre:

— energie electrică 20÷30 kWh;
— combustibil 0,36÷0,50 Gcal;
— apă de răcire ($\Delta t = 15°C$) 2÷4 m³

Cracarea catalitică. Folosirea catalizatorilor zeolitici cu stabilitate termică mare permite operarea instalațiilor la temperaturi mai ridicate, asigură creșterea randamentului în produse lichide și reducerea formării de cocs, comparativ cu catalizatorii amorfi.

Promotarea catalizatorilor de cracare cu urme de metale din grupa platinei asigură o regenerare mai bună a acestora, care astfel devin mai activi. Totodată, creșterea temperaturii în reactor îmbunătățește simțitor selectivitatea procesului.

Noile perfecționări aduse procesului de cracare catalitică asigură:

— o utilizare mai rațională a energiei;
— o creștere a temperaturii medii în reactor;
— un randament ridicat de benzină;
— controlul emisiilor de oxid de carbon în atmosferă.

Dintre cele mai mari avantaje pe care le poate aduce cracarea catalitică în ceea ce privește economia de țiței, se citează aplicarea acestui proces la prelucrarea reziduului. Această aplicare ridică, însă, deocamdată, probleme legate de efectele metalelor din materia primă (în special a nichelului și vanadiului) care se depun pe catalizator, generînd formarea excesivă de cocs și hidrogen. Se efectuează studii și experimentări pentru a mări rezistența catalizatorilor la otrăvire cu metale, peste rezistența catalizatorilor convenționali, precum și pentru pasivizarea depozitelor de metale (injecție de aditivi cu antimoniu) în scopul reducerii potențialului de dehidrogenare și, în consecință, al diminuării formării de hidrogen și cocs.

Un alt procedeu care permite prelucrarea reziduurilor prin cracare catalitică este hidropretratarea materiei prime. Această cale are avantajul reducerii conținutului de sulf, a metalelor și a precursorilor de producere a cocsului.

Hidrodesulfurarea și hidrocracarea. Procesele de hidrogenare a fracțiunilor petroliere au cunoscut o extindere importantă în condițiile prelucrării unor țițeiuri sulfuroase, ale limitărilor impuse conținutului de sulf în produsele petroliere, ale creșterii interesului pentru procesele de conversie avansată și pentru protejarea mediului înconjurător.

Realizarea hidrodesulfurării la presiuni mai coborîte prezintă avantaje economice rezultate din consumuri mai scăzute de combustibil, energie electrică și hidrogen. În cazul distilatelor grele, produsul poate fi utilizat pentru prepararea combustibililor sau poate fi supus prelucrării în instalații de cracare catalitică. Astfel de instalații necesită compresoare de recirculare cu debite mai mari și consum de catalizatori mai ridicat, față de instalațiile care funcționează la presiuni mai ridicate [4]. În cazul materiilor prime reziduale se urmărește creșterea conversiei și îmbogățirea în hidrogen a produsului de reacție. Îmbogățirea în hidrogen poate fi realizată pe două căi, și anume:

— introducerea hidrogenului prin pretratarea alimentării (hidrodesulfurare);
— hidrocracare;

Catalizatorii utilizați la hidrodesulfurarea reziduurilor trebuie să posede rezistență la otrăvire, iar condițiile de operare (temperatură, presiune, rație de hidrogen pe hidrocarbură) trebuie să fie mai severe.

Procesele de hidrogenare prezintă o mare flexibilitate, însă aplicarea lor industrială este limitată, în special în cazul instalațiilor de hidrocracare, datorită costului ridicat al investiției, consumului mare de hidrogen, presiunilor ridicate de operare și frecvenței mai mari a întreruperilor în funcționare.

Cu toate că hidrocracarea materiilor prime reziduale, în actuala conjunctură, prezintă un interes deosebit, se întîmpină o serie de dificultăți în industrializarea procesului, cauzate de calitatea specifică a materiilor prime, respectiv: rația mică de hidrogen/carbon, conținutul ridicat de asfaltene și prezența nichelului și vanadiului [5]. Aceste caracteristici ale materiei prime conduc la dezactivarea rapidă a catalizatorului, ceea ce necesită în continuare cercetări pentru: îmbunătățirea catalizatorului, optimizarea condițiilor de operare și sistemelor de reacție.

Cocsarea reziduurilor de la distilarea atmosferică a țițeiului și distilarea în vacuum a păcurii. În cadrul proceselor de conversie a reziduurilor, un loc important îl ocupă procesele de cocsare, care asigură reducerea producției de combustibili grei și creșterea producției de gaze, benzină și motorină. Se obține totodată producția de cocs de petrol.

Procesul de cocsare întîrziată a căpătat o largă răspîndire și este binecunoscut. O realizare mai recentă o reprezintă procesul Flexicoking, care este un proces integrat de cocsare și gazificare pentru prelucrarea reziduurilor grele. În funcție de conținutul de metale existente în materia primă, există posibilitatea obținerii unor concentrate cu procente ridicate din metalele existente în materia primă.

Reducerea consumurilor energetice în instalațiile tehnologice. În cadrul rafinăriilor există multiple probleme care prezintă un interes deosebit pentru reducerea continuă a consumurilor energetice. Un important potențial de economie de energie în instalațiile tehnologice îl constituie reducerea pierderilor de presiune. În acest scop se au în vedere proiectarea cuptoarelor tehnologice cu circuite multiple în paralel, precum și optimizarea poziționării în spațiu a legăturilor de conducte.

La reactoarele catalitice cu pat fix se folosește curgerea radială, care permite reducerea de cîteva ori a pierderii de presiune, față de curgerea axială.

Noutăți s-au înregistrat și în proiectarea schimbătoarelor de căldură, în sensul măririi sensibile a dimensiunilor acestora.

O atenție deosebită a fost îndreptată către îmbunătățirea randamentului cuptoarelor (randamentele cuptoarelor din instalațiile moderne depășesc 85%). Se folosesc recuperatoare de căldură și generatoare de abur în convecția cuptoarelor tehnologice. De exemplu, în multe instalații, acționarea compresoarelor de recirculare se face cu abur de înaltă presiune generat în cuptoarele instalației respective.

La instalațiile care lucrează cu temperaturi scăzute, importante economii de energie se realizează prin destinderea izentropică a fluxurilor tehnologice gazoase, în turbine speciale, cu recuperarea căldurii sub formă de energie mecanică, necesară procesului respectiv.

Tot pe linia asigurării consumurilor energetice minime se impun automatizarea complexă a instalațiilor, și extinderea utilizării calculatoarelor de proces.

3. Contribuția cercetării și proiectării românești la dezvoltarea prelucrării țițeiului în R.S.R.

Prelucrarea țițeiului în țara noastră a fost dezvoltată ținîndu-se seamă de necesitățile actuale privind economisirea țițeiului și reducerea consumurilor energetice.

După structura proceselor tehnologice introduse în ultimul timp, țara noastră se situează la nivelul țărilor cu industrie de petrol dezvoltată. În general, tehnologiile aplicate sau în curs de aplicare sînt cele incluse în mod obișnuit pe plan mondial în rafinării de tip mixt (cu profil de carburanți, combustibili și produse petrochimice), urmărindu-se creșterea adîncimii gradului de prelucrare și obținerea unei cantități maxime de produse cu valoare ridicată. În tabelul 3 este prezentată structura principalelor procese de prelucrare în România, comparativ cu S.U.A. și Europa de Vest [6].

Tabelul 3

STRUCTURA PRELUCRĂRII ȚIȚEIULUI ÎN R.S.R. COMPARATIV CU S.U.A. ȘI EUROPA DE VEST; % FAȚĂ DE ȚIȚEIUL PRELUCRAT LA DISTILAȚIA ATMOSFERICĂ.

Tehnologia	România	S.U.A.	Europa de Vest
— Procese de hidrogenare	37	49	34,3
— Reformare catalitică	14,5	22	12,7
— Cracare catalitică	23,6	29,8	4,9
— Procese termice de conversie	20	8,8	3,7

După cum se vede din tabelul 3, nivelul prelucrărilor secundare în R.S.R. este ridicat, iar procentul aferent proceselor termice este sensibil mai mare față de Europa de Vest și S.U.A. Acest lucru se datorește faptului că în țara noastră s-au dezvoltat mai mult procesele de fabricare a cocsului prin prelucrarea păcurii, care în Europa de Vest este utilizată ca atare la prepararea combustibililor. Prelucrarea păcurii în instalațiile de cocsare reprezintă un mod de valorificare superioară a acesteia, cocsul obținut fiind un produs necesar industriei siderurgice, valoarea sa depășind dublul celei cu care se comercializează păcura.

În figura 2 se prezintă schema de prelucrare termocatalitică a păcurii.

Figura 3 ilustrează avantajele introducerii în schema de prelucrare a proceselor termocatalitice pentru valorificarea superioară a păcurii. Analizînd pe schemă structura produselor obținute, se observă că în afara avantajului realizat prin producerea cocsului de petrol, procesul de cocsare majorează sensibil producția de distilate și gaze (materii prime pentru petrochimie) pe seama păcurii prelucrate.

Introducerea într-o astfel de schemă a procesului de hidrodesulfurare a distilatului de vid duce la obținerea de produse desulfurate, respectiv materii prime pentru petrochimie și benzină de calitate superioară, fără sulf, care corespunde celor mai severe condiții de calitate cerute pe piața externă. Evident, mărirea complexității schemei de prelucrare duce la creșterea efortului de investiții și a consumurilor specifice raportate la tona de țiței supusă prelucrării, creștere însă care se justifică prin calitatea superioară a produselor rezultate.

O prelucrare mai avansată a păcurii se poate obține prin introducerea procesului de hidrocracare a distilatului de vid, proces în care păcura poate fi valorificată prin producerea cu randamente înalte a benzinei și combustibilului pentru avioane cu reacție. Deși efortul de investiții pentru realizarea unei instalații de hidrocracare este important, economia de țiței și calitatea superioară a produselor rezultate pot constitui argumente demne de luat în considerare.

Structura produselor petroliere obținute prin prelucrarea țițeiului în România este determinată, pe de o parte, de necesitățile energetice ale țării, iar pe de altă parte, de cerințele de produse de uz neenergetic impuse de ritmurile înalte de dezvoltare a întregii industrii. În condițiile creșterii continue a prețului țițeiului a fost necesară orientarea prelucrării către o astfel de structură, care să asigure o valorificare cît mai înaltă a produselor neenergetice.

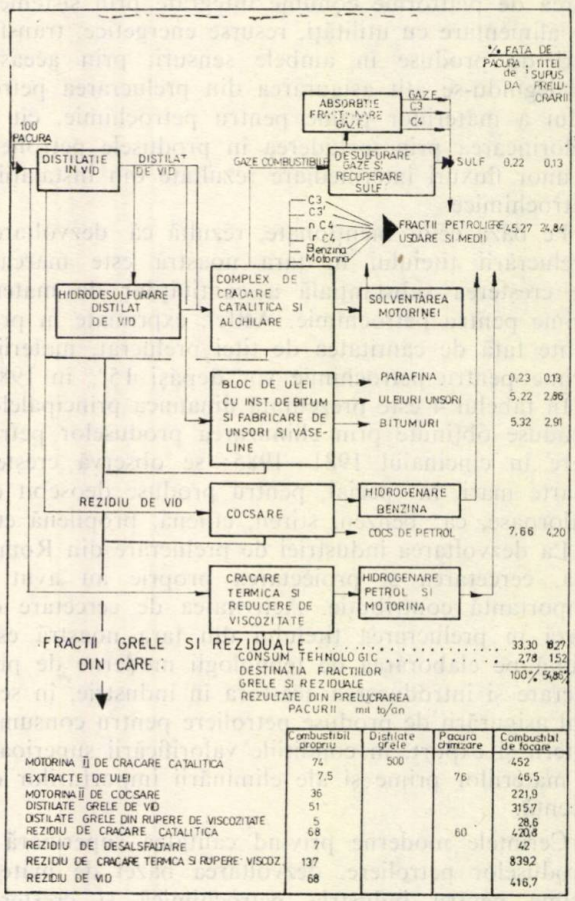


Fig. 2. Prelucrarea termocatalitică a păcurii.

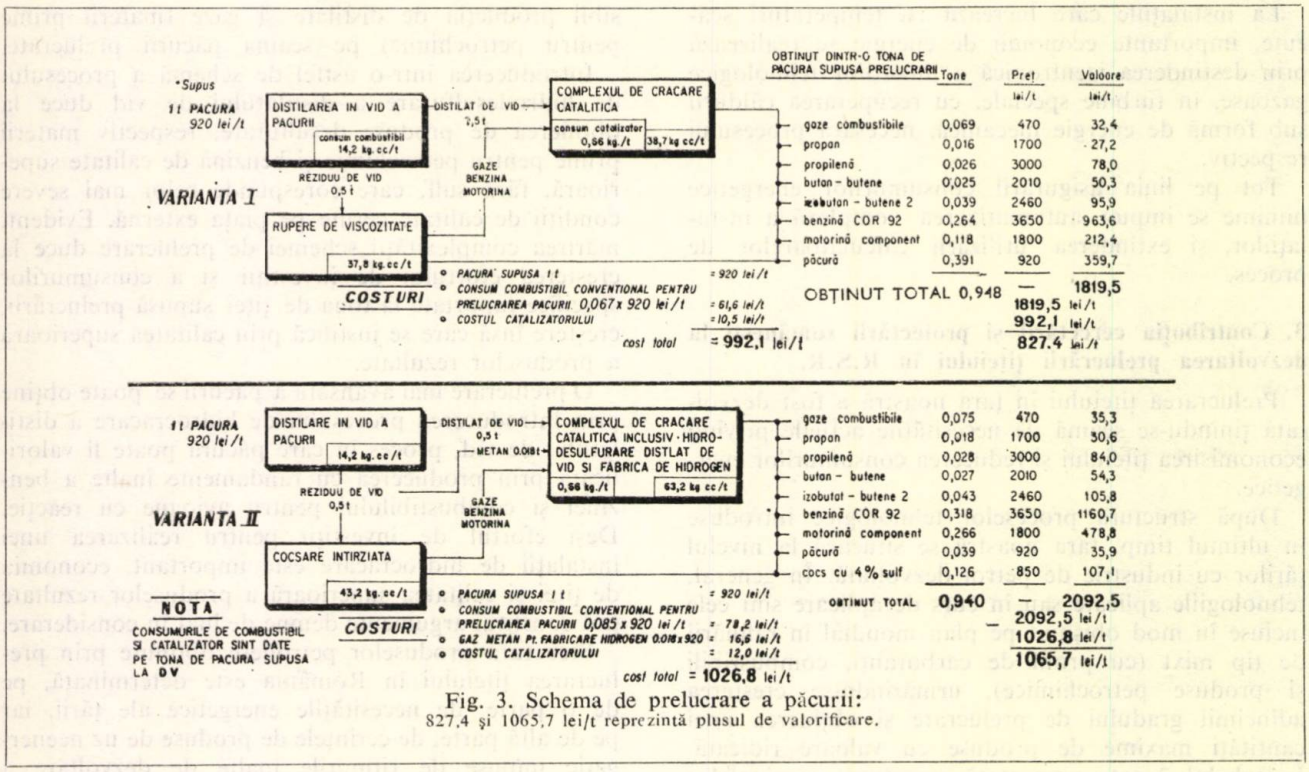


Fig. 3. Schema de prelucrare a păcurii:
827,4 şi 1065,7 lei/t reprezintă plusul de valorificare.

În prezent, industria de prelucrare a petrolului din ţara noastră constituie un tot unitar cu industria petrochimică. Interdependenţa acestor industrii, din ce în ce mai strînsă, este materializată prin realizarea de platforme comune integrate prin sistemele de alimentare cu utilităţi, resurse energetice, transferuri de produse în ambele sensuri, prin aceasta înţelegîndu-se atît asigurarea din prelucrarea petrolului a materiilor prime pentru petrochimie, cît şi valorificarea prin includerea în produsele petroliere a unor fluxuri intermediare rezultate din instalaţiile petrochimice.

Pe baza celor menţionate, rezultă că dezvoltarea prelucrării ţiţeiului în ţara noastră este marcată de creşterea substanţială a cantităţilor de materii prime pentru petrochimie. Astfel, exprimate în procente faţă de cantitatea de ţiţei prelucrat, materiile prime pentru petrochimie vor depăşi 15% în 1985.

În tabelul 4 este prezentată dinamica principalelor produse obţinute prin chimizarea produselor petroliere în cincinalul 1981—1985; se observă creşteri foarte mari, în special, pentru produse deosebit de valoroase, ca: benzen, stiren, etilenă, propilenă etc.

La dezvoltarea industriei de prelucrare din România, cercetarea şi proiectarea proprie au avut o importantă contribuţie. Activitatea de cercetare de bază în prelucrarea ţiţeiului din ţara noastră este axată pe elaborarea de tehnologii moderne de prelucrare şi introducerea acestora în industrie, în scopul asigurării de produse petroliere pentru consumul intern şi export, în condiţiile valorificării superioare a materiilor prime şi ale eliminării importurilor de licenţă.

Cerinţele moderne privind calitatea superioară a produselor petroliere, dezvoltarea bazei de materii prime pentru industria petrochimică şi creşterea ponderii ţiţeiurilor sulfuroase prelucrate în ţară

Tabelul 4

DINAMICA PRINCIPALELOR PRODUSE OBŢINUTE PRIN CHIMIZAREA PRODUSELOR PETROLIERE LA NIVELUL ANULUI 1985

PRODUSE	Dinamica 1985/1980, %
Etilenă	205
Propilenă	268
Stiren	425
Alcool etilic	136
Acrilonitril	160
Octanol	190
Fenol	179
Acetonă	180
Benzen	290
Anhidridă ftalică	147
Dimetiltereftalat	244

au condus la necesitatea introducerii pe scară largă a proceselor de hidrogenare, ponderea capacităţilor de prelucrare ale acestor instalaţii fiind de 37% faţă de cantitatea de ţiţei prelucrată. Din acest punct de vedere România se situează la nivelul Japoniei şi Europei de Vest. Procesele de hidrogenare se aplică benzinelor, petrolurilor, motorinelor şi uleiurilor lubrifiante.

Toate procesele de hidrogenare aplicate în rafinăriile din ţara noastră în ultimii ani au fost elaborate şi proiectate de către Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării Ploieşti. Printre acestea se menţionează:

— procesul de hidrofinare a benzinelor de distilare atmosferică şi a amestecului de benzină de distilare atmosferică şi din procese termice. Pe baza acestei tehnologii s-au realizat patru unităţi industriale;

— procesul de hidrofinare a fracțiunii de petrol-motorină. Tehnologia s-a aplicat în practica industrială prin construirea a trei instalații, de cîte un milion tone pe an fiecare. În instalațiile realizate au fost efectuate cercetări pentru perfecționarea procesului, cercetări pe baza cărora s-au elaborat tehnologii îmbunătățite, care au stat la baza proiectării atît a unor noi instalații în țară, cît și a două unități pentru export;

— procesul de hidrofinare a uleiurilor. S-au realizat noi instalații industriale la Rafinăria-Ploiești, Combinatul petrochimic-Teleajen și Combinatul petrochimic-Pitești, prin cercetare și proiectare proprie. De asemenea, prin continuarea cercetărilor pentru perfecționarea proceselor de tratare cu hidrogen s-a realizat și o tehnologie de hidrotratare, care, prin modificări de structură chimică, realizează îmbunătățiri radicale ale calității uleiurilor minerale, tehnologie pe baza căreia este în curs de construcție o instalație industrială.

În scopul acoperirii cu catalizatori proprii a tuturor proceselor de hidrogenare aplicate în rafinăriile existente, s-a cercetat, paralel cu procesele, și elaborarea catalizatorilor necesari acestora. Pe baza tehnologiilor elaborate s-a realizat o fabrică de catalizatori care urmează a fi pusă în funcțiune.

Gradul avansat al adîncirii prelucrării țițeiului realizat în țara noastră are la bază și prelucrări secundare ale fracțiunilor petroliere secundare. Diversitatea calitativă mare a produselor petroliere reziduale, pe de o parte, și necesitatea asigurării unor sortimente diferite de cocs petrolier, pe de altă parte, au impus elaborarea unor tehnologii specifice de cocsare întîrziată. Astfel, practic, toate rafinăriile din țară care prelucrează țiței nesulfuros au în dotare instalații de cocsare construite pe baza tehnologiilor elaborate și proiectate de institutul nostru.

O ultimă îmbunătățire a procesului de cocsare — în curs de aplicare industrială — o reprezintă tehnologia de obținere a cocsului acicular, care asigură realizarea electrozilor pentru fabricarea oțelurilor speciale, precum și importante reduceri de consumuri energetice la oțelării. De asemenea, la cererea unităților din Ministerul Industriei Metalurgice s-a elaborat și s-a experimentat la scară industrială tehnologia pentru obținerea unui cocs de petrol aglutinat, utilizat în șarjele de cocsificare a cărbunilor inferiori.

Utilizînd cunoștințele și experiența îndelungată în domeniul cercetării valorificării fracțiunilor reziduale, răspunzînd și cerințelor actuale impuse de conjunctura energetică, I.C.I.T.P.R. în colaborare cu Institutul de cercetări metalurgice cercetează obținerea unor produse aglutinante din smoalele de cocserie. Rezultatele de pînă acum confirmă posibilitatea elaborării unei tehnologii industrializabile.

Un loc important în producerea materiilor prime destinate chimizării îl ocupă hidrocarburile aromatice.

Pentru separarea acestora din produsele petroliere s-a elaborat o tehnologie originală de extracție a hidrocarburilor aromatice cu solvenți glicolici, pe baza cărora au fost proiectate și construite două instalații industriale de mare capacitate. Tehnologia elaborată este superioară celei aplicate în instalațiile construite anterior, asigurînd un grad sporit de recuperare a hidrocarburilor aromatice și importante reduceri ale consumurilor energetice. Datele comparative între procedeul românesc și procedeele clasice sînt prezentate în tabelul 5.

Avîndu-se în vedere necesitățile de adîncire a prelucrării țițeiului, s-au efectuat cercetări intense care au dus la elaborarea unui proces tehnologic de hidro-

Tabelul 5

RANDAMENTELE DE HIDROCARBURI AROMATICE ȘI CONSUMURILE SPECIFICE ALE PROCESULUI DE EXTRACȚIE SELECTIVĂ (CALCULATE LA TONA DE ALIMENTARE)

Procesul / Specificații	DEG		Tri-EG	Tetra-EG	DEG+7%DPG	GLICAL	
	literatură	practică	literatură	literatură	literatură	răcitoare cu apă	răcitoare cu aer
Apă, m³	111	54,67	61	25	85	35	—
Abur, t	1,19	1,11	1,46	0,8	1	0,8	—
Energie electrică, kWh	10	9,08	11,7	10	10	10	—
Solvent, kg	1—1,46	1	1,1	0,2—0,3	1	1	—
Recuperare globală a hidrocarburilor aromatice, %	90—93	86 *	92—96	98	96	95 *	95
Combustibil convențional, kg	120	110	144	79	101	80	—
Consum specific de combustibil convențional / t extract, kg		100				41,53	

CONSUMURI SPECIFICE (RAPORTATE LA TONA DE EXTRACT)	DEG	GLICAL
Apă, m³	156	17,55
Abur, t	3,171	2,175
Energie electrică, kWh	25,94	42

* Creșterea cu 10% a recuperării de hidrocarburi aromatice în procesul GLICAL față de procedeul de extracție cu DEG reprezintă principala superioritate a procesului.

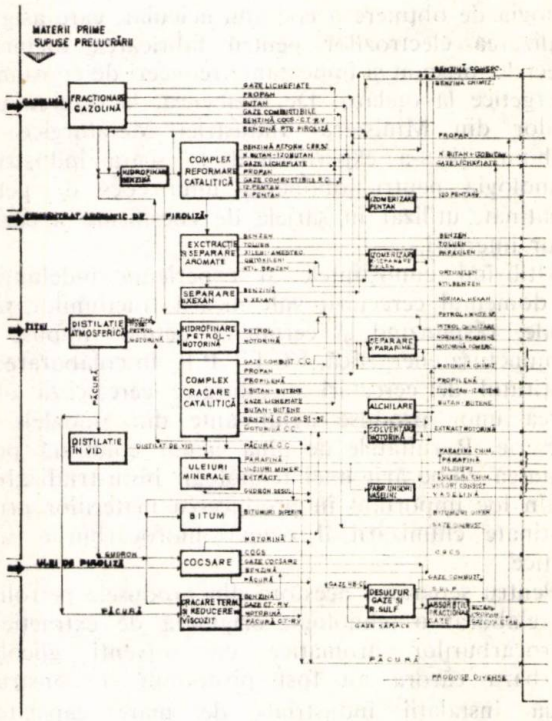


Fig. 4. Fluxul prelucrării ţiţeiului la nivelul anului 1985.

cracare a distilatelor de vid, a cărui aplicare va putea mări substanţial cantitatea de produse valoroase obţinute din ţiţei.

Îmbunătăţirea calităţii produselor petroliere şi, în mod special, a uleiurilor minerale a impus elaborarea unor tehnologii de producere a aditivilor. Prin aplicarea acestor tehnologii s-a eliminat importul pentru marea majoritate a aditivilor folosiţi în ţară, ca, de exemplu: antioxidanţi, detergenţi, amelioratori de indice de viscozitate, aditivi de extremă presiune, detergenţi suprabazici etc.

În scopul ilustrării puternicei dezvoltări a prelucrării ţiţeiului în ţara noastră, precum şi a punerii în evidenţă a aportului activităţii de cercetare şi proiectare proprie la această dezvoltare, în figura 4 este prezentat fluxul de prelucrare a ţiţeiului la nivelul anului 1985. De remarcat faptul că schema prezentată include cele mai moderne procese tehnologice de prelucrare, iar structura produselor rezultate este net favorabilă produselor cu valoare ridicată.

Preocupările de viitor ale cercetării şi dezvoltării în domeniul prelucrării ţiţeiului din R.S.R. vizează în continuare elaborarea de noi tehnologii şi perfecţionarea celor existente, asigurîndu-se aproape în totalitate tehnologiile din profilul unei rafinării moderne. În acelaşi timp, preocupările de viitor ţin seama de situaţia mondială a rezervelor de ţiţei şi de criza energetică, factori care impun o utilizare cît mai raţională a ţiţeiului şi o valorificare superioară a acestuia. Aceste preocupări au în vedere, în mod special, următoarele:

— extinderea bazei de materii prime prin utilizarea produselor petroliere grele, a masei organice provenite din nisipurile şi şisturile bituminoase, precum şi a produselor rezultate de la prelucrarea cărbunilor;

— perfecţionarea proceselor existente, în vederea reducerii consumurilor specifice şi energetice, precum şi în vederea optimizării funcţionării instalaţiilor;

— modernizarea rafinăriilor existente, în scopul adîncirii gradului de prelucrare secundară şi al măririi ponderii produselor cu valoare ridicată, necesare economiei naţionale şi solicitate la export;

— intensificarea activităţii pentru exportul de tehnologii şi rafinării complexe, prin creşterea gradului de competitivitate al acestora, atît din punctul de vedere al performanţelor tehnologice ale proceselor, cît şi al reducerii consumurilor energetice şi al creşterii performenţelor aparaturii tehnologice.

Preocupările din programele de cercetare de viitor sînt determinate de orientări cu caracter calitativ nou, urmărindu-se creşterea complexităţii cercetării prin sporirea utilizării modelelor fizico-matematice, folosirea pe scară largă a mijloacelor moderne de calcul şi simularea proceselor pe calculatoare de mare capacitate.

Potenţialul de cadre de specialitate şi dotarea materială a institutului creează premisele necesare perfecţionării în continuare a tehnologiilor şi modernizărilor prevăzute pentru actualul cincinal şi etapele următoare, precum şi pentru adaptarea industriei de prelucrare a ţiţeiului la eventualele modificări de conjunctură, atît în ceea ce priveşte sortimentele de produse petroliere şi calitatea acestora, cît şi pentru cazul schimbării calităţii materiilor prime sau utilizării altor surse de materii prime.

Desigur, unul dintre scopurile principale ale cercetării şi dezvoltării tehnologice în actuala conjunctură energetică va rămîne eliminarea tehnologiilor mari consumatoare de energie şi înlocuirea acestora cu tehnologii perfecţionate, în special din punctul de vedere al consumurilor energetice. O atenţie deosebită se va acorda proceselor catalitice, atît în ceea ce priveşte îmbunătăţirea performanţelor catalizatorilor, cît şi, în mod special, în scopul reducerii presiunilor de lucru.

Măsurile care vor fi întreprinse vor contribui la menţinerea industriei prelucrătoare de ţiţei din ţara noastră la nivelul celor mai moderne industrii prelucrătoare de ţiţei existente pe plan mondial.

Bibliografie

1. ENGELHARD, P. Optimal Use of "Bottom of the barrel", Al X-lea Congres mondial al petrolului, Bucureşti, 1979.
2. NELSON, W. L., Oil and Gas J., **70**, nr. **44**, 30 oct. 1972.
3. HUGHES, T. R., Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 5, mai 1976.
4. SUCIU, Gh. C., Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1977
5. DOUWERS, C. T., Developments in Hydroconversion Processes, Al X-lea Congres mondial al petrolului, Bucureşti 1979.
6. AILLEEN, C., Oil and Gas J, **78**, nr. 52, 29 dec., 1980.

DUMITRU GOIDEA

Dezvoltarea complexă a proceselor petrochimice în România

D.C. 665.6.09

The development of crude oil refining in many countries also determined the development of the chemical industry which consumed large quantities of petroleum cuts especially for the production of olefines, diolefines and aromatics. In Romania, the petrochemical industry has been developed both by applying technologies which are generalized on a world level and by the contribution of our own research by means of which improvements and new technologies with a high economic efficiency were elaborated. For the future it is expected a rational utilization of raw material resources by the application of some complex refining schemes for the hydrocarbons providing the same consumption level of the crude, a better downstream processing and additional raw materials to be available.

Д.К. 665.6.09

Развитие нефтепереработки в многих странах привело к развитию химической промышленности, которая потребляет большое количество нефтяных фракций, прежде всего для получения олефинов, диолефинов и ароматики. В Румынии нефтехимическая промышленность развивалась как на основе технологий, взятых из мировой практики, так и внедрением собственных научно-технических достижений,при помощи которых совершенствовались существующие производства и создавались новые технологии с повышенной экономической эффективностью. На будущее предполагается рациональное использование источников сырья внедрением процессов комплексной химизации углеводородов, которыми будут обеспечиваться, при том же самом потреблении нефти, более высокая степень химизации и добавочное количество сырья.

În etapa actuală, hidrocarburile din petrol şi gaze naturale au devenit principala sursă de materii prime pentru industria chimică. Acest fapt a contribuit mult la creşterea rapidă a producţiei de petrol şi a capacităţilor de prelucrare a petrolului în numeroase ţări, astfel încît, începînd cu anul 1950, producţia mondială de petrol s-a dublat la fiecare 10 ani. Prin aceasta, dezvoltarea economică a ţărilor a devenit mai dependentă de disponibilităţile de petrol şi de posibilitatea efectivă de valorificare chimică a hidrocarburilor.

Consumul de petrol în industria chimică a crescut, însă, mult mai repede în comparaţie cu producţia, aşa cum rezultă şi din datele din tabelul 1 [1]. Aceste date evidenţiază faptul că în anul 1970 consumul de petrol în industria chimică a reprezentat 6,4% din producţia mondială de petrol, în 1975 a atins 10,1% şi se estimează că la nivelul anului 2000 va reprezenta peste 15% din producţia respectivă.

Cele mai mari cantităţi de fracţiuni petroliere sînt consumate pentru obţinerea produselor petrochimice de bază — hidrocarburile olefinice şi aromatice.

Tabelul 1

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE PETROL ŞI CONSUMUL ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Nr. crt.	Anul	Producţia mondială de petrol, mil. t	Consumul de petrol în industria chimică, mil. t	% din producţia totală
1	1950	525	35	6,7
2	1960	1 046		
3	1965	1 511	65	4,3
4	1970	2 335	150	6,4
5	1975	2 633	171	6,5
6	1980	3 075	270 *	8,8
7	1985	4 100 *	400 *	9,8
8	2000	4 550 *	680 *	15,3

* Estimat

Dinamica acestor produse rezultă din datele prezentate în tabelul 2 [2, 3].

Datele din tabelul 2 arată o creştere a producţiei de olefine, diolefine şi aromatice în ultimii cinci ani relativ mare (28—50%), creştere care va continua şi în perioada următoare, astfel că în anul 1985 producţia urmează să fie cu 120—180% mai mare decît în 1976.

DUMITRU GOIDEA, director adjunct ştiinţific, Institutul de cercetări inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.

Tabelul 2

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE ETILENĂ, PROPILENĂ, BUTADIENĂ ȘI AROMATICE, MII t

Nr. crt.	Produsul	Unitatea de măsură	Producția			
			1976	1981	1985	1990
1	Etilenă	mii t	25 897	36 593	72 930	100 400
		indice	100	140	280	380
2	Propilenă	mii t	13 138	19 483	36 630	52 000
		indice	100	150	280	390
3	Butadienă	mii t	3 587	4 572	9 460	13 000
		indice	100	128	260	360
4	Hidrocarburi aromatice (BTX)	mii t	20 760	27 674	44 800	86 100
		indice	100	132	220	410

Instalațiile construite în diferite țări care au făcut posibilă dezvoltarea producției de olefine, diolefine și aromatice sînt următoarele:

— Instalațiile de piroliză a fracțiunilor petroliere, care furnizează etilenă, propilenă, butene, butadienă, izopren, benzen, toluen și xileni.

— Instalațiile de cracare catalitică de la care se preiau propilenă, *n*-butene și izobutenă.

— Instalațiile de reformare catalitică a benzinelor, care furnizează benzen, toluen, etilbenzen și xileni.

În concordanță cu tendințele existente pe plan mondial, în țara noastră s-au dezvoltat în ultimii 15 ani combinate de prelucrare și chimizare a țițeiului în care s-au construit mai multe instalații de piroliză, de cracare catalitică și de reformare, asigurîndu-se astfel disponibilitățile de materii prime petrochimice de bază.

S-a acționat, de asemenea, în direcția realizării unei valorificări chimice superioare a petrolului, deoarece pentru același nivel al consumului de petrol, respectiv fracțiuni petroliere, mărirea gradului de valorificare chimică a hidrocarburilor echivalează cu realizarea unor disponibilități suplimentare de materii prime necesare industriei elastomerilor, materialelor plastice, fibrelor sintetice și produselor chimice organice de bază.

Din aceste motive, obiectivul prioritar al cercetărilor petrochimice l-a constituit efectuarea unor studii de valorificare complexă a petrolului. Întrucît principalul consumator de fracțiuni petroliere din industria chimică este etilena, s-au cercetat, în primul rînd, acele tehnologii prin care se poate asigura o valorificare mai completă a produselor secundare de la instalațiile de piroliză și de reformare a benzinei. În acest scop s-au luat în considerare fracțiunea C_5 din benzina de piroliză și fracțiunea de alchilaromatice C_9—C_{10} de la piroliză și reformare.

Datele din literatură disponibile arată că peste 50% din producția de etilenă se realizează prin piroliza fracțiunilor petroliere lichide (47% din nafta și 3,2% din motorină). În această situație, rezultă cantități relativ mari de produse secundare, conform bilanțului din tabelul 3, întocmit pentru o capacitate de 450 000 t etilenă/an, așa cum este tendința de a se construi în etapa actuală.

Din bilanț rezultă că benzina de piroliză reprezintă în medie 18,6% din totalul produselor de piroliză, respectiv, 0,55 t/t etilenă, iar aceea de fracțiune C_5 0,2 t/t etilenă și de fracțiune C_8—C_{10}, 0,05 t/t etilenă.

Întrucît instalațiile de reformare catalitică a benzinei sînt principalele furnizoare de aromatice, se dă în tabelul 4 și bilanțul reprezentativ al unei astfel de instalații cu capacitatea de 450 000 t/an.

Datele din bilanț arată că fracțiunea de alchilaromatice C_9^+ reprezintă 20% — iar totalul hidrocarburilor aromatice circa 35% — din produsele de la instalațiile de reformare catalitică, respectiv 0,8 t/t benzină octanică.

Tabelul 3

BILANȚUL DE MATERIALE LA PIROLIZA BENZINEI [4]

Nr. crt.	Produsul	Compoziția, % gr.	Cantități	
			kg/h	t/an
	I. *Materia primă*			
	Nafta medie	100,00	168 600	1 349 000
	II. *Produse de piroliză*			
1	Fracțiune hidrogen-metan	18,74	31 600	253 000
2	Etilenă	33,62	56 700	453 400
3	Propilenă	15,53	26 200	209 500
4	Fracțiune C_4	8,78	14 800	118 400
	— butani-butene	4,22	7 100	56 900
	— butadienă	4,56	7 700	61 500
5	Benzină de piroliză C_5—205°C	18,63	31 400	251 300
	— Fracțiune C_5	6,77	11 400	91 500
	— hidrocarburi C_4	0,60	1 000	8 100
	— pentani	0,37	600	5 100
	— pentene	1,92	3 300	25 900
	— izopren	1,04	1 700	14 000
	— pentadiene	1,05	1 800	14 100
	— ciclopentenă	0,68	1 100	9 200
	— ciclopentadienă	0,90	1 500	12 200
	— hidrocarburi C_6	0,21	400	2 900
	— Fracțiune B.T.X.	11,86	20 000	159 800
	— benzen	6,74	11 400	90 900
	— toluen	3,34	5 600	45 100
	— alchilaromatice C_8—C_{10}	1,78	2 970	23 800
6	Ulei de piroliză	4,70	7 900	63 400
	Total:	100,00		1 349 000

Dintre numeroșii componenți ai produselor de la piroliză și de la reformarea catalitică, în țara noastră s-au valorificat pe scară largă etilena, propilena, izobutena, benzenul, toluenul și xilenii. Ținînd seamă de potențialul important al unor hidrocarburi diolefinice din fracțiunea C_5 de la piroliză și de alchilaromatice C_9^+ de la reformare catalitică și piroliză, au fost efectuate cercetări ample pentru stabilirea celor mai raționale căi de valorificare chimică și pentru elaborarea tehnologiilor respective.

Soluțiile alese pentru chimizarea hidrocarburilor au fost corelate cu structura prelucrării țițeiului,

pentru ca aceasta să facă față cererii crescînde de materii prime petrochimice. La combinatele petrochimice s-au adoptat treptat profile complexe, care

Tabelul 4

BILANȚUL DE MATERIALE LA REFORMAREA BENZINEI

Nr. crt.	Produsul	Compoziția, % gr.	Cantități	
			kg/h	t/an
	I. *Materia primă*			
	Benzină hidrofinată	100,00	56.300	450.000
	II. *Produsele de la reformare*			
1	Gaze cu hidrogen	8.02	4 500	36 100
2	Gaze de rafinărie	0,51	300	2 300
3	Fracțiune C_2-C_5	5,02	2 800	22 600
4	Benzină octanică	42,65	24 000	191 900
5	Concentrat BTX	23,75	13 400	106 900
	— Rafinat	9,02	5 100	40 600
	— Aromatice	14,73	8 300	66 300
	— benzen	1,47	800	6 600
	— toluen	4,75	2 700	21 400
	— xileni-etilbenzen	8,51	4 800	38 300
6	Aromatice C_9^+	20,05	11 300	90 200
	Total:	100,00	56 300	450 000

au permis obținerea unei game largi de produse petrochimice, prin aplicarea unui mare număr de procese cu regimuri flexibile de funcționare.

Dezvoltarea industriei chimice a avut în vedere atît realizarea unor investiții pe baza tehnologiilor cu eficiență ridicată generalizate pe plan mondial, cît și aplicarea industrială a unor tehnologii elaborate

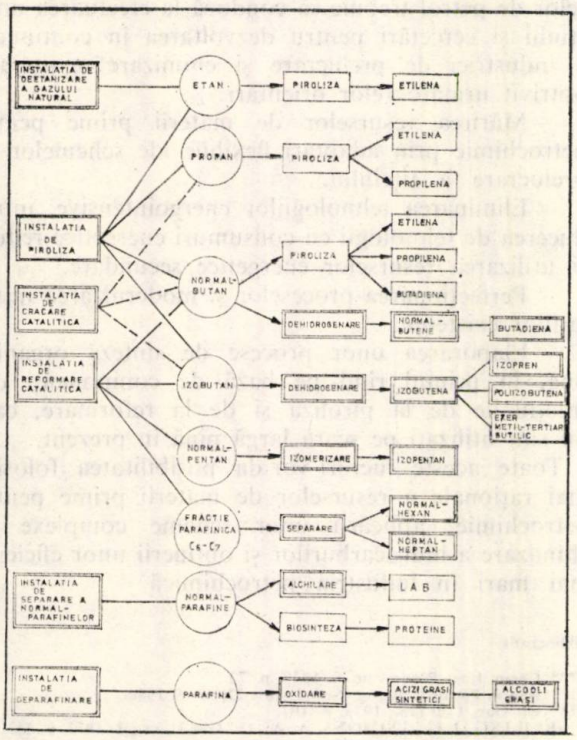


Fig. 1. Schema proceselor de valorificare chimică a hidrocarburilor parafinice realizate în R. S. România:

procese dezvoltate sau perfecționate prin cercetare proprie

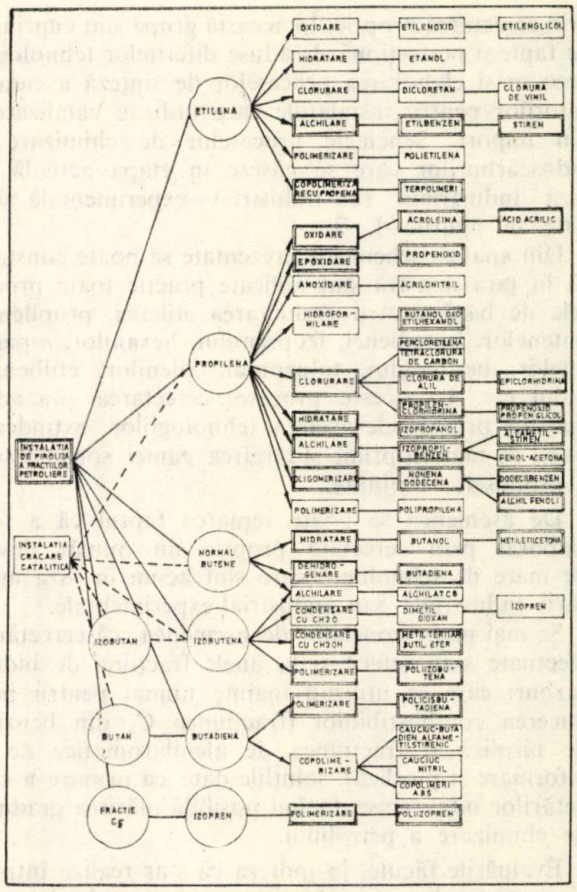


Fig. 2. Schema valorificării chimice a hidrocarburilor olefinice realizată în R.S. România:

procese dezvoltate sau perfecționate prin cercetare proprie

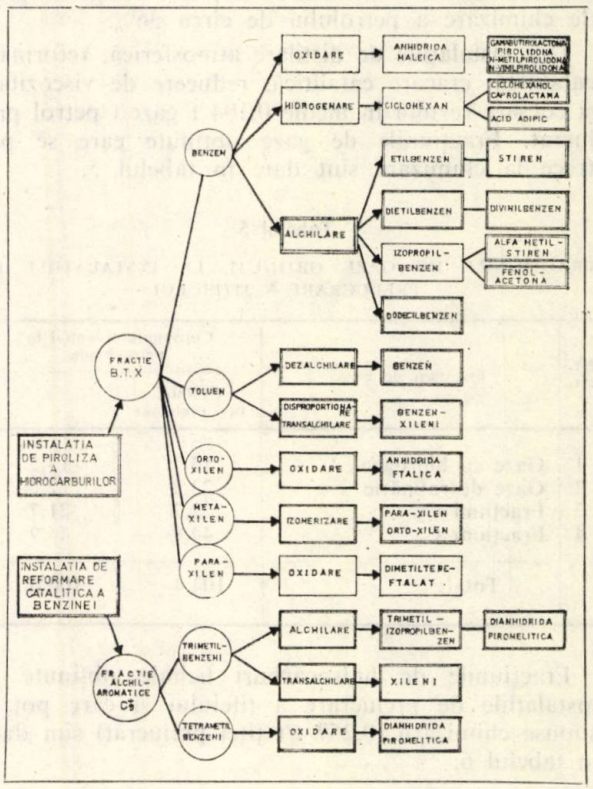


Fig. 3. Schema proceselor de valorificare chimică a aromaticelor realizate în R. S. România:

procese dezvoltate sau perfecționate prin cercetare proprie

prin cercetarea proprie. În această grupă sînt cuprinse, de fapt, şi perfecţionările aduse diferitelor tehnologii, precum şi elaborarea proceselor de sinteză a catalizatorilor pentru instalaţiile care utilizau catalizatori din import. Schemele proceselor de chimizare a hidrocarburilor care se găsesc în etapa actuală în fază industrială sau industrial—experimentală sînt date în figurile 1—3.

Din analiza schemelor prezentate se poate constata că în ţara noastră sînt aplicate practic toate procesele de bază pentru prelucrarea etilenei, propilenei, butenelor, butadienei, izoprenului, hexanilor, *n*-parafinelor, benzenului, toluenului, xilenilor, etilbenzenului etc. La aceste procese, cercetarea şi-a adus aportul prin modernizarea tehnologiilor, extinderea bazei de materii prime şi lărgirea gamei sortimentale a produselor obţinute.

De asemenea se poate remarca faptul că a fost elaborat prin cercetare proprie un număr destul de mare de tehnologii, care sînt acum în faza aplicării industriale sau industrial-experimentale.

Se mai poate constata, de asemenea, că cercetările efectuate s-au referit şi la unele fracţiuni de hidrocarburi care se utilizau înainte numai pentru producerea combustibililor (fracţiunea C_5 din benzina de piroliză şi fracţiunea de alchilaromatice de la reformare şi piroliză), soluţiile date ca urmare a cercetărilor întreprinse făcînd posibilă mărirea gradului de chimizare a petrolului.

Evaluările făcute, în ipoteza că s-ar realiza într-un singur complex petrochimic toate procesele de valorificare chimică a petrolului aplicate pînă în prezent în ţara noastră sau aflate în fază industrial—experimentală, duc la concluzia că se poate atinge un grad de chimizare a petrolului de circa 36%.

Din instalaţiile de distilare atmosferică, reformare catalitică, cracare catalitică, reducere de viscozitate şi cocsare rezultă în medie 0,104 t gaze/t petrol prelucrat. Fracţiunile de gaze obţinute care se pot trece la chimizare sînt date în tabelul 5.

Tabelul 5

FRACŢIUNILE DE GAZE OBŢINUTE LA INSTALAŢIILE DE PRELUCRARE A ŢIŢEIULUI

Nr. crt.	Fracţiuni de gaze	Consumul potenţial în petrochimie	
		t/1000 t ţiţei prelucrat	%
1	Gaze cu hidrogen	13,7	13,2
2	Gaze de rafinărie	23,2	22,2
3	Fracţiuni C_3	22,7	21,7
4	Fracţiuni C_4	44,8	44,9
	Total:	104,4	100,0

Fracţiunile de hidrocarburi lichide obţinute la instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului şi care pot fi supuse chimizării (0,257 t/t ţiţei prelucrat) sînt date în tabelul 6.

Tabelul 6

FRACŢIUNILE DE HIDROCARBURI LICHIDE FOLOSITE ÎN PROCESE PETROCHIMICE

Nr. crt.	Fracţiuni lichide	Consumul potenţial în petrochimie	
		t/1000 t ţiţei prelucrat	%
1	Fracţiuni C_5	24,8	9,6
2	Fracţiuni C_6	14,0	5,4
3	Benzină	32,3	12,6
4	Petrol	18,3	7,2
5	Motorină	30,0	11,7
6	Rafinat de la extracţia aromaticelor	60,0	23,3
7	Fracţiune aromatice (BTX)	59,8	23,2
8	Extract aromatic de motorină	13,6	5,2
9	Fracţiune *n*-parafine inclusiv *n*-hexan şi *n*-heptan	4,4	1,8
	Total:	257,2	100,0

În total, fracţiunile petroliere care pot fi folosite ca materii prime în procesele petrochimice, pe baza proceselor aplicate industrial sau în curs de aplicare industrial—experimentală, sînt de circa 0,36 t/t ţiţei prelucrat, ceea ce reprezintă un grad de chimizare de 36%. Acest indicator determină o valoare ridicată a produselor rezultate şi arată nivelul ridicat de dezvoltare a industriei petrochimice din R. S. România, datorită aplicării şi extinderii unor scheme complexe de chimizare a hidrocarburilor.

Actuala conjunctură energetică şi limitarea resurselor de petrol trebuie să conducă la efectuarea unor studii şi cercetări pentru dezvoltarea în continuare a industriei de prelucrare şi chimizare a ţiţeiului potrivit următoarelor orientări:

— Mărirea resurselor de materii prime pentru petrochimie prin adaptări flexibile ale schemelor de prelucrare a ţiţeiului.

— Eliminarea tehnologiilor energointensive, introducerea de tehnologii cu consumuri energetice reduse şi utilizarea resurselor energetice secundare.

— Perfecţionarea proceselor şi modernizarea instalaţiilor existente.

— Elaborarea unor procese de sinteză organică fină, în primul rînd pe bază de componenţi din fracţiunile de la piroliză şi de la reformare, care nu sînt utilizaţi pe scară largă pînă în prezent.

Toate aceste lucrări vor da posibilitatea folosirii mai raţionale a resurselor de materii prime pentru petrochimie, aplicării unor scheme complexe de chimizare a hidrocarburilor şi obţinerii unor eficienţe mai mari în industria petrochimică.

Bibliografie

1.*** Chem. Eng. Process nr. 8, 1976, p. 72.
2.*** Intern. Petrol Refining. New Digest 22, nr. 6, 1980.
3.*** Oil Gas, J 30 ian., 1978, p. 107.
4. FREILING, J. G. şi SIMONS, A. A., Oil Gas J., nr., 1 1973, p. 452.

IOAN V. NICOLESCU

Catalizatori şi procese catalitice. Cercetare şi producţie în perspectivă

D.C. 66.097.1/.3

The investigations destined to establish some criteria for the synthesis and selection of high performance industrial catalysts are presented. With this aim, the principle of interdependence between the physico-structural properties determined mainly by the chemical composition and preparation conditions with their activity and selectivity in specific reactions is developed. The electronic state of the active components, the part played by the carrier, the geometric factor, the nature and species of active centers are especially considered. The trends of research and the performance imposed by the "catalyst of the future" which will determine the evolutive or explosive progress of the industrial chemical synthesis are outlined.

Д.К. 66.097. 1/.3

В работе описывается научно — исследовательские разработки, направленные на установление критериев синтеза и выбора промышленных катализаторов высоких показателей. С этой целью развивается принцип взаимосвязи между физико-структурными свойствами, определяемыми главным образом химическим составом и условиями получения и их активностью и селективностью в специфических реакциях. Обсуждаются в частности: Электронное состояние активных компонентов роль носителя; геометрический фактор; природа и тип активных центров. Указываются направления научно-технической деятельности и требования, предъявляемые к « катализатору будущего », от которых будет зависеть, в перспективе, эволюционный или взрывной прогресс промышленного химического синтеза.

Dezvoltarea chimiei şi a industriei chimice moderne a confirmat rolul deosebit al „catalizatorului" în desfăşurarea proceselor chimice industriale, ştiind că în prezent peste 80% din industria chimică, petrochimică şi de valorificare superioară a petrolului, utilizează catalizatori, se perfecţionează sau se diversifică, odată cu perfecţionarea sau descoperirea de noi „catalizatori".

În ţara noastră, în ultimele decenii şi mai ales după 1960, s-au construit şi au intrat în funcţiune un număr important de unităţi industriale, care utilizează procese catalitice, în scopul producţiei de monomeri şi polimeri, îngrăşăminte minerale, benzine octanice, fibre sintetice, solvenţi, detergenţi, hidrocarburi aromatice, olefine, alcooli etc.

Aceste realizări industriale au impus dezvoltarea intensivă a cercetărilor ştiinţifice aplicative, cît şi fundamentale din acest domeniu.

Dacă în ţara noastră, cercetări din domeniul catalizei acide omogene au fost iniţiate şi extinse în mod creator încă din 1929 de către prof. C. D. Nenițescu şi colaboratorii, în cadrul facultăţilor de Chimie şi Chimie Industrială din Bucureşti, cercetările din domeniul catalizei eterogene au început mult mai tîrziu, şi anume din 1950, fiind iniţiate de prof. I. V. Nicolescu şi colaboratorii, în cadrul laboratoarelor Facultăţii de chimie a Universităţii-Bucureşti.

IOAN V. NICOLESCU, profesor, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.

şi care s-au dezvoltat multilateral în anii care au urmat, în principal în institutele Ministerului Industriei Chimice, ICECHIM, Petrochim—Ploieşti (astăzi ICITPR), Chimgaz-Mediaş, în Centrul de chimie-fizică, recent şi în Institutul de energetică chimică şi biochimică, în unele laboratoare uzinale de la Combinatul chimic-Craiova, Combinatul petrochimic-Brazi, Combinatul petrochimic-Borzeşti, cît şi în alte institute universitare, Institutul de petrol şi gaze, Facultăţile de chimie şi chimie industrială din Timişoara, Cluj şi Iaşi.

Direcţiile de cercetare iniţiate şi dezvoltate în unităţile menţionate au privit realizarea de tehnologii pentru producerea principalilor catalizatori industriali, din industria azotului şi petrochimiei, perfecţionarea catalizatorilor clasici, stabilirea de metodologii de cercetare, ingineria proceselor şi a reactoarelor catalitice.

În paralel s-au făcut investigaţii privind chemosorbţia, cinetica şi mecanismul catalizei eterogene şi a criteriilor pentru selectarea catalizatorilor pe baza relaţiilor de interdependenţă dintre compoziţia chimică, proprietăţi şi parametrii de preparare şi activitate, conform cu schema din figura 1.

După cum rezultă din această schemă, compoziţia chimică şi condiţiile de preparare, determină proprietăţile structurale şi texturale ale catalizatorilor şi împreună asigură performanţa în exploatare.

Indicii economici sînt determinaţi de preţul de cost al materiilor prime, de cheltuielile de fabricaţie

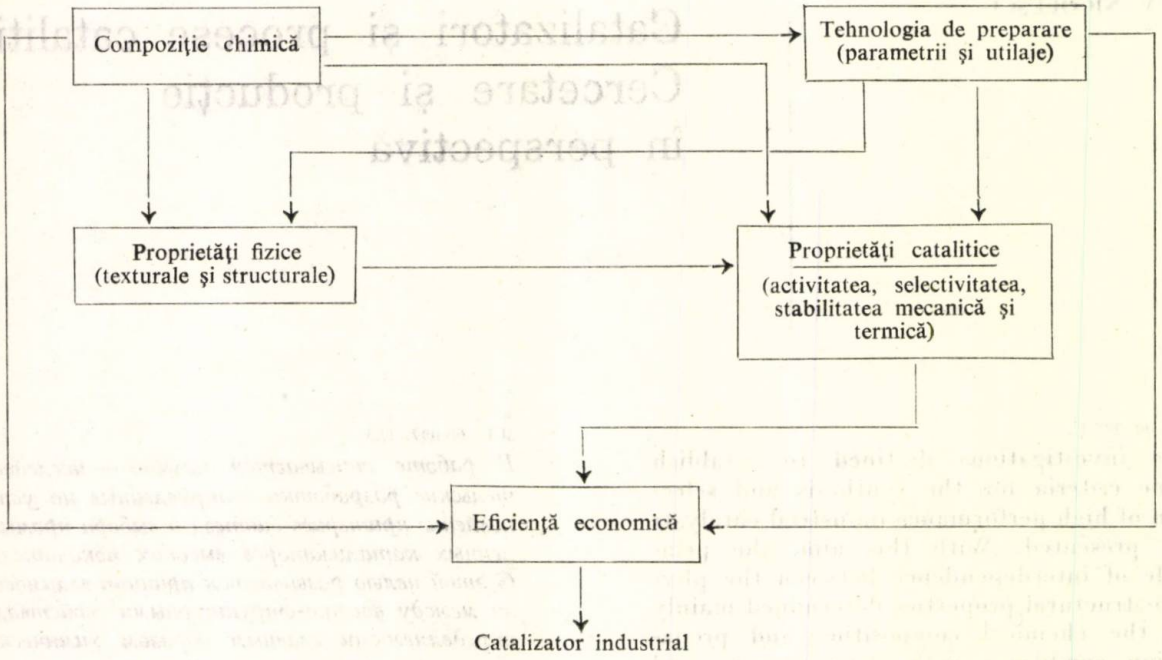


Fig. 1. Factorii care determină calitatea catalizatorilor industriali. Relaţii de interdependenţă.

şi, în final, de calitatea şi cantitatea produselor care rezultă, pe unitatea de timp şi pe kg(m^3) de catalizator, raportat la consumul de materie primă.

Descoperirea „*catalizei stereospecifice*" respectiv a sistemelor catalitice pe bază de alchili de aluminiu şi halogenuri de titan, a condus la dezvoltarea majoră a proceselor de polimerizare din industria elastomerilor, a poliolefinelor, s-a arătat rolul şi importanţa complecşilor de coordinaţie în cataliza organică.

Cercetările din acest domeniu au fost iniţiate şi dezvoltate, în ţara noastră, cu rezultate deosebite, practice şi teoretice, de către acad. dr. ing. Elena Ceauşescu şi colaboratorii, în cadrul Institutului de cercetări chimice, Bucureşti — ICECHIM.

În modul acesta se poate considera că majoritatea aspectelor moderne ale catalizei eterogene au fost abordate şi în ţara noastră, colectivele organizate şi probabil şi alte colective care se vor organiza în viitorul apropiat, vor asigura prin cercetări coordonate, progresul continuu în acest domeniu vital în perspectiva dezvoltării industriei chimice, a valorificării complexe a materiilor prime, a energiei viitorului.

Eficienţa activităţii de cercetare din ţara noastră s-a concretizat şi prin elaborarea de tehnologii originale care au stat la baza proiectării şi construcţiei a două uzine pentru producţia de catalizatori de la C. C. Craiova şi Rafinăria Vega.

În ţara noastră, în prezent, se fabrică în mod curent şi de calitate competitivă, catalizatorii pentru sinteza amoniacului şi a metanolului, pentru oxidarea dioxidului de sulf, pentru sinteza monomerilor vinilici, a monomerilor pentru fibre sintetice, pentru hidrogenări selective în instalaţiile de piroliză; pentru sinteze organice diverse.

La nivelul anului 1985—1986, producţia de catalizatori din ţara noastră se va dubla, comparativ cu producţia anului 1970. Este un succes al cercetărilor din colectivele de specialitate şi în principal al colectivelor din ICITPR, Facultatea de tehnologie chimică-I.P.B., Chimgaz Mediaş, Centrul de chimie fizică-ICECHIM; CCIC-Craiova.

Alături de cercetările cu profil tehnologic, progresul în cataliza industrială a fost asigurat pe plan mondial şi de cercetări teoretice. Fără a se elabora încă o teorie unitară a catalizei eterogene, cercetările teoretice au asigurat totuşi, unele succese ale catalizei industriale şi în domeniul sintezei catalizatorilor.

Astfel, s-au precizat corelări între factorul geometric şi electronic, în cataliza cu metale tranziţionale, sau cu oxizi semiconductori; s-au obţinut alumine active cu structură şi textură dirijată; s-au stabilit relaţii de interdependenţă între natura, specia centrilor acizi şi activitatea catalizatorilor pe bază de alumine, alumosilice, sau zeoliţi sintetici.

În acest sens vom prezenta cîteva lucrări recent elaborate de Colectivul de cataliză, din Facultatea de tehnologie chimică-IPB. Studiind influenţa timpului de maturare asupra activităţii izomerizante a unei alumine active pure preparată din izopropilat de aluminiu, s-a evidenţiat o bună corespondenţă între concentraţia speciilor de piridină adsorbite (P_yL/m^2) determinată din spectre IR (concentraţie acizi Lewis) şi activitatea în reacţia de izomerizare a ciclohexenei, exprimată prin energia aparentă de activare (E_a, kcal/mol) (figura 2).

Minimul energiei aparente de activare (maximul activităţii) corespunde concentraţiei maxime de centri P_yL şi unui timp de maturare determinat.

Deci, condiţiile de preparare determină formarea şi tăria centrilor activi.

În cadrul cercetărilor privind catalizatorii feritici, activi în reacţia de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, s-a semnalat o bună corespondenţă între compoziţia chimică a catalizatorului (raport Fe^{III}/Me^{II}), energia aparentă de activare a conduc-

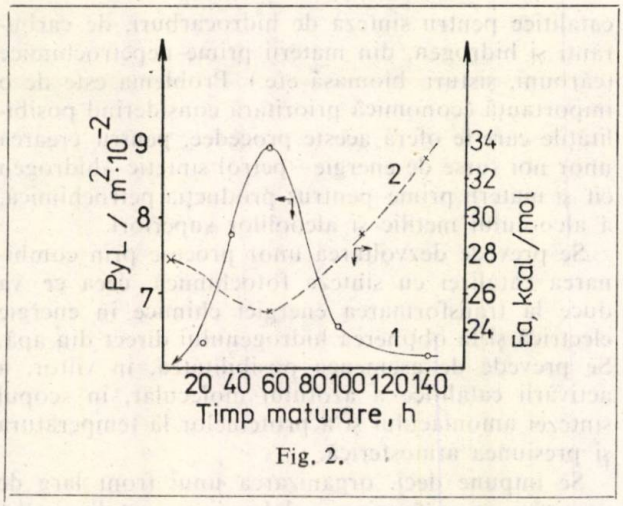


Fig. 2.

tibilității electrice (factor electronic) și randamentul în butadienă în condiții de reacție determinate, după cum rezultă din tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Catalizator	Eσ, eV	Randament, % moli
1	Fe_2Mg-O	0,42	64,0
2	Fe_4Mg-O	0,36	68,7
3	$Fe_{12}Mg-O$	0,79	54,8
4	Fe_2Zn-O	0,38	44,5
5	Fe_7Zn-O	0,22	69,0
6	$Fe_{10}Zn-O$	0,28	61,0

Energia aparentă de activare minimă a conductibilității electrice, respectiv posibilitatea crescută de interacțiune electronică, catalizator-reactant, asigură o bună activitate catalizatorilor studiați.

De la teoriile clasice și fizico-chimice asupra mecanismului reacțiilor eterogeno-catalitice se dezvoltă, încă cu timiditate, este drept, teoria cîmpului liganzilor și a cîmpului cristalin și se încearcă generalizarea fenomenelor de interacțiune superficială cu ajutorul cuanticei moderne.

Cercetările în domeniul cineticii chimice eterogene, macrocinetica, modelarea programată a proceselor, au adus contribuții deosebite la cunoașterea exploatării catalizatorilor, la proiectarea în viitor a reactoarelor catalitice industriale, de mare capacitate și performanță. De exemplu, se prevede ca în următorii 5—6 ani să se construiască instalații pentru producția acidului sulfuric cu o capacitate de 1500 pînă la 8000 mii t/an, instalații pentru fabricarea amoniacului de la 1000 la 3000 t/zi și de acid azotic de 900 mii t/an. Creșterea capacităților de producție a instalațiilor, inclusiv a gabaritului utilajelor (300 t coloana de sinteză a NH_3) este limitată de posibilitățile de transport, consum de materiale, automatizare etc. Soluția rezolvării producției intensive constă în primul rînd în creșterea substanțială a activității catalizatorilor, care să ofere posibilitatea unei producții mari în unitatea de timp, fără redimensionarea exagerată a reactoarelor chimice.

Criza de materii prime, cantitățile imense de produse secundare, sau produse nocive, care rezultă în instalațiile chimice gigant, solicită catalizatorilor și o selectivitate remarcabilă, de pînă la 99%.

În legătură cu cele prezentate se menționează și un alt aspect: capacitățile mari ale instalațiilor viitoare de piroliză a fracțiunilor de petrol, care vor ajunge la 300—450 mii t/zi, vor produce cantități industriale de produse utile; ciclopentadienă, piperilenă, butadienă, alenă etc. care pot fi valorificate economic prin descoperirea unor catalizatori mult mai activi și cu o stabilitate mai mare în timp, comparativ cu sistemele catalitice cunoscute.

De asemenea, se menționează că sistemele catalitice specifice și reacțiile recent studiate, deschid direcții noi în sinteza petrochimică, ca, de exemplu: un sistem catalitic obținut prin reducerea unei combinații de Co^{2+} cu $LiAlH(OR)_3^-$ unde OR este o grupare *t*-butoxy, care hidrogenează cu mare eficiență olefinele sau cicloolefinele, la hidrocarburi saturate (un atom cobalt transformă 8 000 de molecule olefină/min), sînt catalizatorii care se apropie de performanța catalizatorilor enzimatici din familia hidrogenazei. Metateza, dimerizarea, codimerizarea olefinelor, dimerizarea, trimerizarea sau ciclooligomerizarea butadienei în prezența sistemelor catalitice complexe, mono sau bimetalice pe bază de alchili de aluminiu, acetilacetonați sau săruri (Ni, V, Ru, Co)-fosfine, în cataliza omogenă, sau cu catalizatorii solizi, acizi Lewis sau Brönsted, activați cu Ni, Mo, Co, în cataliza eterogenă, conduce la monomeri diversificați pentru sinteze petrochimice de perspectivă, după cum a rezultat și din cercetările elaborate de colectivul de cataliză din Facultatea de tehnologie chimică Institutul politehnic, București.

Direcții noi se deschid și cercetării catalizatorilor care vor asigura în viitorul apropiat chimia oxidului de carbon sau a gazului de sinteză $CO + H_2$, procese menționate în schema de mai jos, care se realizează cu catalizatorii: metal-oxizii, complecșii metalici, sau organometalici, în soluție sau suportați:

1) sinteza clasică Fischer-Tropsch:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Kat} -(CH_2)_n- + H_2O$$

2) sinteza selectivă Fischer-Tropsch:

$$2CO + 3H_2 \xrightarrow{Kat} -(CH=CH)_n- + 2\ H_2O$$

3) metanizarea:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Kat} CH_4 + H_2O\ (gaz\ S.N.C.)$$

4) sinteza glicolului

$$2CO + 3H_2 \xrightarrow{Kat} HOCH_2-CH_2OH$$

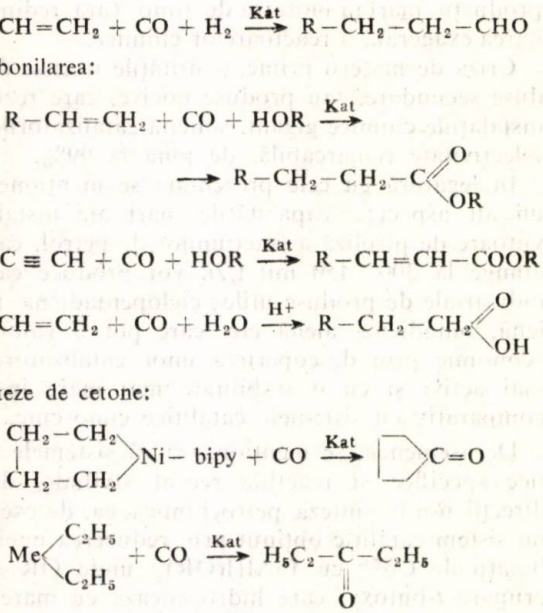
5) homologenizare

$$R-OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{Kat} R-CH_2-OH + H_2O$$

6) sinteza directă a acidului acetic

$$2CO + 2H_2 \xrightarrow{Kat} CH_3COOH$$

7) hidroformilare



Se ştie că alături de realizarea unor surse noi de energie, se impune reducerea consumului energetic pe ansamblul industriei chimice. Aceasta înseamnă elaborarea unor catalizatori şi procese care să funcţioneze la temperaturi şi presiuni mult scăzute. În acest sens sînt deja realizări la fază industrială. Astfel, înlocuirea catalizatorului de cobalt cu complexul de rodiu, în procesul de oxosinteză, a permis scăderea temperaturii de proces de la 300 la 100°C şi a presiunii de la 300 la 25 atm. Un catalizator complex metalic realizează reacţia de carbonilare a metanolului la 200°C şi presiune scăzută.

Transformarea proceselor endoterme, consumatoare de energie calorică, în procese exoterme, producătoare de energie calorică se poate de asemenea realiza, prin descoperirea unor clase noi de catalizatori.

În S.U.A. şi în ţara noastră (colectiv Facultatea de tehnologie chimică I.P.B) s-au obţinut catalizatorii feritici pe bază de Zn şi Mg cu structuri spinelice şi vacanţe octaedrice, care realizează printr-un proces exoterm, dehidrogenerarea *n*-butenelor la butadienă, la temperatura de 440—460°C, în loc de 600°C şi cu randamente şi selectivităţi de 70 şi 94%, comparativ cu 17 şi 75% cît se obţine după procedeul clasic.

Se pun mari speranţe în cataliza enzimatică, cu enzime imobilizate, sau fixate pe suport, ştiind particularitatea acestor catalizatori de a funcţiona la temperaturi sub 60°C, presiune atmosferică, cu o selectivitate deosebită şi cu energii de activare minime.

Complexitatea structurală a metal-enzimelor, dificultatea de descifrare şi apreciere a corespondenţei energetice, catalizator—substrat, limitează deocamdată utilizarea lor în industria chimică de mare tonaj.

Creşterea preţului petrolului şi diminuarea treptată a zăcămintelor exploatate, au determinat ca în ultimul deceniu să se acorde o importanţă, din ce în ce mai mare, cercetărilor care privesc diversificarea şi perfecţionarea catalizatorilor şi a proceselor catalitice pentru sinteza de hidrocarburi, de carburanţi şi hidrogen, din materii prime nepetrochimice (cărbuni, şisturi, biomasă etc.). Problema este de o importanţă economică prioritară considerînd posibilităţile care le oferă aceste procedee, pentru crearea unor noi surse de energie—petrol sintetic—hidrogen cît şi materii prime pentru: producţia petrochimică, a alcoolului metilic şi alcoolilor superiori.

Se prevede dezvoltarea unor procese prin combinarea catalizei cu sinteza fotochimică, ceea ce va duce la transformarea energiei chimice în energie electrică şi la obţinerea hidrogenului direct din apă. Se prevede de asemenea posibilitatea, în viitor, a activării catalitice a azotului molecular, în scopul sintezei amoniacului şi a proteinelor la temperatura şi presiunea atmosferică.

Se impune deci, organizarea unui front larg de cercetări, care să asigure elaborarea „*catalizatorilor viitorului*". Aceşti catalizatori vor trebui să îmbine într-un tot unitar, proprietăţile catalizatorilor omogeni, eterogeni şi metalenzimatici. Din cataliza eterogenă, „*catalizatorii viitorului*" trebuie să-şi însuşească o serie de proprietăţi ca: uşurinţa de separare a catalizatorului de reactant, rezistenţa mecanică ridicată, termostabilitate.

Din cataliza omogenă, „*catalizatorul viitorului*" trebuie să-şi însuşească concepţiile privind mecanismul şi cinetica etapelor elementare, regulile de modificare a atomilor metalelor cu liganzi, posibilitatea de asigurare a proprietăţilor catalitice constante, în scopul realizării vitezelor de reacţie mult crescute.

Cataliza metalenzimatică trebuie să îmbogăţească cataliza viitorului cu concepţii exacte privind stările de tranziţie cele mai avantajoase energetic şi cu particularităţile structurale ale sistemelor catalitice care să asigure reacţiilor chimice eterogene stereospecificitatea şi selectivitatea „biocatalizei".

Ceea ce impune elaborarea de cercetări intensive pentru sinteza unor sisteme catalitice noi: complecşi de coordinaţie; combinaţiuni organo-metalice şi metalenzime imobilizate pe suport solid; zeoliţi sintetici în matriţă; clustere multimetalice pe suporţi anorganici, sau polimeri organici etc.

Aceste cercetări vor avea ca obiectiv principal creşterea activităţii de 5—10 ori şi a selectivităţii reacţiilor de peste 97%, comparativ cu catalizatorii actuali.

În modul acesta se vor produce importante reduceri de consumuri specifice şi de energie, prin micşorarea temperaturii şi a presiunii de regim.

Cercetările fundamentale îşi vor dirija efortul şi în direcţia cunoaşterii în profunzime a actului catalitic şi a elementului din catalizator care îl generează.

În acest scop vor fi importante cercetările care se referă la evoluţia structurii şi defectelor care se formează în cursul preparării catalizatorului, corelate cu proprietăţile şi activitatea catalitică.

Catalizatorul viitorului, dacă va îmbina într-un tot unitar, proprietăţile catalizatorilor omogeni, eterogeni şi metalenzimatici, posibil să revoluţioneze, în deceniile care urmează, tehnologiile convenţionale ale sintezelor chimice industriale cunoscute astăzi.

* * *

MIHAI GHEORGHIU

Realizări și perspective în industria de sinteză organică medie și fină

D.C. 661.7

In the paper there are presented the tasks of the drug, cosmetics, dyestuff, paint and varnish sectors, the achievements obtained and the prospects for 1981—1985 Five-Year Plan. The diversification of the types, the production of new products, the reduction of imports, turning to good account of the domestic raw materials and the extention of exports are considered.

Д.К. 661.7

В статье излагаются задачи отраслей медикаментов, косметических продуктов, красителей, лаков и красок, добытые результаты и перспективы в пятилетке 1981—1985. Имеются в виду расширение марочного ассортимента, получение новых продуктов, сокращение импорта, применение отечественного сырья, увеличение экспорта.

Congresul al XII-lea al Partidului Comunist Român a stabilit obiectivul fundamental și liniile directoare ale dezvoltării economico-sociale a țării în perioada 1981—1985 în vederea înfăptuirii Programului Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism. În acest scop, Congresul a adoptat directivele pentru noul cincinal, precum și programele-directivă cu privire la cercetarea științifică și progresul tehnic, asigurarea resurselor energetice, dezvoltarea economico-socială în profil teritorial, creșterea nivelului de trai și ridicarea continuă a calității vieții întregului popor.

În conformitate cu directivele stabilite, industriei chimice, prin Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri, îi revin sarcini deosebit de importante, pentru realizarea, la nivelul prevederilor, a unor importante grupe de produse, cum sînt medicamentele de uz uman, cu scop profilactic și curativ, destinate menținerii stării de sănătate a populației, medicamentele de uz veterinar și adaosurile chimice și biochimice destinate asigurării dezvoltării corespunzătoare a sectorului zootehnic, produsele cosmetice și chimice de uz casnic, coloranții folosiți în industria textilă, de pielărie, a materialelor plastice, a hîrtiei etc., a lacurilor și vopselelor utilizate în industria constructoare de mașini, a mijloacelor de transport, în construcții civile și industriale, industria ușoară, electrotehnică etc.

Avînd în vedere cele menționate, s-au făcut eforturi deosebite pentru realizarea corespunzătoare a sarcinilor de plan privind producția netă, producția-marfă, exportul și introducerea progresului tehnic.

Astfel, în anul 1980 au fost industrializate 207 produse noi din care se menționează:

— din grupa medicamentelor, produse tip instant, ca: Sedinstantul—cu efect hepatic, comprimate vaginale Tricomicon — antitricomonazic, Nistatinul — antimicotic, Neobasept — pulbere bacteriostatică, Carbenicilina, folosită în infecții cu piocianic, Aslavital — drajee de uz infantil, Terahelmint — comprimate de uz veterinar;

— noi coloranți, ca: albastru marin semilînă, portocaliu terocel;

— noi tipuri de lacuri și vopsele, ca: lacul nitro combinat pentru industria mobilei, grund solubil pentru industria de automobile, lac alchidic pe bază de ulei de soia, pentru export;

— noi produse cosmetice pe bază de extracte vegetale, ca: cremă tonică nutritivă „Cleștar", șampon cu extract de urzici „Dublet", deodorante cu extract din plante etc.

Potrivit prevederilor Congresului al XII-lea al P.C.R., sectoarele Centralei industriale de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri se vor dezvolta astfel: medicamentele de uz uman de 2—2,2 ori; cosmetice și produse chimice de uz casnic de circa 2,4 ori; coloranți de circa 1,6 ori; lacuri și vopsele de circa 1,4 ori.

Perspectivele de dezvoltare a sectoarelor centralei vor fi următoarele:

Sectorul de medicamente

Întrucît dezvoltarea și diversificarea producției de medicamente sînt determinate de o serie de factori, dintre care mai importanți sînt: sporirea populației; creșterea duratei de viață; extinderea domeniului de utilizare; creșterea gradului de urbanizare; dezvoltarea comerțului mondial cu medicamente; restructurarea profesiunilor; modificările ce survin în ponderea anumitor maladii, și la noi în țară s-a avut în

MIHAI GHEORGHIU, director general, Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri — București.

vedere influența acestora asupra structurii și volumului producției.

Astfel, se prevăd creșteri importante ale producției de preparate antimicrobiene, antibiotice, sulfamide. Grupa preparatelor care acționează asupra sistemului nervos rămîne în continuare pe primele locuri, la fel și produsele cardiovasculare.

Se observă de asemenea o creștere substanțială a producției de preparate care acționează asupra aparatului respirator.

Cincinalele precedente, ca și cincinalul actual oglindesc și în domeniul producției de medicamente etapele parcurse de țara noastră. Astfel, se poate remarca faptul că în perioada 1965—1975 s-a dezvoltat cu precădere sectorul de condiționare, care a marcat trecerea de la caracterul de laborator la industria modernă, automatizată și mecanizată și dezvoltarea sectorului de sinteză a substanțelor active. Cincinalul 1975—1980 a marcat un salt calitativ superior, prin faptul că, pe lîngă dezvoltarea producției de sinteză fină și medie, pentru substanțele active și substanțele biologice, au fost modernizate secțiile de producție, în vederea realizării unor condiții de lucru care să permită fabricarea unor produse farmaceutice care din punct de vedere calitativ să corespundă exigențelor crescute pe plan mondial.

Cincinalul 1981—1985 se caracterizează prin dezvoltarea producției de biosinteză de bază, care va permite valorificarea superioară, printr-un înalt grad de chimizare, a unor materii prime din țară, cu precădere a glandelor și subproduselor animale și, mai ales, a plantelor medicinale din flora spontană și din culturi, pentru realizarea unor noi grupe de produse.

Prin producție proprie se acoperă aproape integral grupele terapeutice de bază, rămînînd să se importe mai puțin de 5% din totalul necesarului de medicamente.

Pentru rezolvarea acestor deziderate, s-a elaborat un program de investiții care prevede dezvoltări de capacități la unele produse existente, de exemplu, pentru produse zootehnice, ca: Furadicil, Bevitex, Lizină, Vitamina K_3, Eritromicină tiocianat. Pentru fabricarea produselor noi, s-a propus realizarea unor noi instalații de mare productivitate pe amplasamente existente, cum este cazul instalației de hormoni steroizi și sinteze medii, instalației de adaosuri chimice, cum sînt: Furazolidon, Nitrovin, Tiabendazol, la „Terapia"-Cluj, instalația de Cefalosporine, la Întreprinderea de antibiotice-Iași, (I.A.L.) și a noi obiective de investiții, ca: instalațiile de vitamine A, B_1, B_6, C și instalațiile de sulfamide.

La stabilirea noilor capacități de producție s-a avut în vedere rentabilitatea, mergîndu-se pe ideea creării unor mari capacități pentru sortimentele cu tradiție în fabricație și care pot fi exportate, precum și a dezvoltării producției de produse originale românești, ca de exemplu: Trofopar, cu acțiune hepatoprotectoare, Covalitin, pentru combaterea litiazei renale, Boicil, cu acțiune antialgică, Ulcosilvanil, antiulceros, noi rifamicine cu acțiune citostatică, noi nistatine cu acțiune antitumorală etc.

Un alt factor care contribuie la dezvoltarea sectorului de medicamente îl constituie introducerea progresului tehnic, înnoirea și modernizarea tehnologiilor, realizate cu prioritate de Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, de exemplu pentru: Furadicil, Carbenicilină, Linestrenol, Cefalotină, Galimicin, Tilan (I.A.I.), Amitriptilină, Gestanon, Nortivitriptilină, Noxiron, Caproat de hidroxiprogesteron, Testosteron propionat („Terapia"-Cluj), Lizină, Enzime, Glutamat de sodiu, Glucoză, Turindin (Întreprinderea de biosinteze-Calafat), Vitamina K_3, Furazolidon, Tiabendazol, Nitrovin (Vișeu), Sulfacetamid sodic, Sulfamilon, Dacigal, Trimetoprin, Fanasil, Sulfametoxazol (I.M.B.), Vitamina A, Vitamina B_1, Vitamina B_6, Etilamprolium, Sulfaguanidină, Biononă (Întreprinderea de sinteze organice-Craiova), Sulfatiazol, Sulfamide, Benzen sulfoclorură, Benzensulfonamidă, *p*-toluensulfonamidă (Întreprinderea de sulfamide-Giurgiu), Pulberi liofilizate — Trofopar, Neobasept, Metaclorpropamid, Metilergometrină, Fosfolipide esențiale („Biofarm"-București), Clorzoxazon, Percluson, Piracetam („Sintofarm"-București) etc.

În ceea ce privește înnoirea tehnologiilor, cincinalul 1981—1985 prevede ca industria de medicamente să realizeze toate procedeele chimice fundamentale de sinteză, de la cele clasice, ca: sulfonări, clorurări, hidrolize, nitrări, reduceri, oxidări etc., pînă la cele mai complicate, ca: hidroxietilări, enolize, fluorurări, catalizări, condensări de esteri tip Kleisen, transpoziții benzilice, carbamoilări, transesterificări, amolize, oxidări biochimice sau electrochimice etc.

Prin programul de cercetare și modernizare elaborat, se preconizează asimilarea în producție a unui număr de 124 produse noi, ca, de exemplu: Furazolidon, Furosenit, Feniramin, Dipiridamol, Clorzoxazon, Butir cacao, Vitamina B_1, Vitamina B_6, Criptovit A, Prenilaminlactat, Testosteron, Mezoinozitol, Sulfizol, Polivinilpirolidona, Spironolactona, Cetazol, Primidon, Brufen etc.

Valoarea produselor noi și reproiectate va reprezenta circa 35% din volumul total al producției preconizate pentru anul 1985.

În continuare, se va acorda prioritate cercetării și asimilării în producție a produselor originale românești, cercetări elaborate de institutele de specialitate din Ministerul Industriei Chimice, cît și de catedrele universitare.

Prin realizarea prevederilor din programul de perspectivă se vor asigura atît medicamente pentru populație, cît și produse pentru sectorul zootehnic.

Sectorul de cosmetice

Industria produselor cosmetice, a parfumurilor, aromelor, cremelor și loțiunilor, precum și a produselor chimice de confort și uz casnic a înregistrat în ultimii ani o creștere considerabilă, determinată de ridicarea calității vieții și exigențele impuse de consumatori, de dezvoltarea sportului de masă, creșterea duratei de viață, necesitatea creșterii gradului de confort etc.

Revoluția științifică și tehnică reflectată în dezvoltarea rapidă a tehnicii și tehnologiei în industria chimică a creat posibilitatea lărgirii gamei de materii prime, în special în domeniul substanțelor odorante

de sinteză, legînd şi mai mult sectorul cosmetic de industria chimică de bază.

În cincinalul 1981—1985 se prevede o creştere a producţiei de cosmetice de aproximativ 2,4 ori. Din această producţie, se preconizează ca nivelul exportului să crească de circa 19 ori.

În perioada 1981—1985, creşterea producţiei de cosmetice, de parfumerie şi de produse chimice de uz casnic se va face cu un ritm mediu anual de circa 20%.

În anul 1985, 66% din producţie se va realiza în instalaţiile existente.

În perioada 1981—1985 ponderea produselor se va modifica, în comparaţie cu 1980, în favoarea produselor de cosmetică a feţei, a cremelor, a produselor pentru păr, a produselor de baie şi deodorante, pentru care se estimează o creştere mai importantă a cererii, şi a produselor în care se introduc principii active din gama sortimentelor originale româneşti.

Pentru realizarea producţiei prevăzute pentru perioada 1981—1985, se propun dezvoltări la Întreprinderile de produse cosmetice „Nivea" şi „Farmec".

O atenţie deosebită va trebui acordată cercetării în domeniul compoziţiilor de parfumare şi al principalelor materii prime necesare industriei cosmetice, pentru a se reduce astfel importul.

În acest cincinal se prevede introducerea în consum a unui număr de minimum 270 produse şi sortimente noi în domeniul produselor cosmetice şi a 35 produse noi în domeniul articolelor chimice de uz casnic.

Tehnologiile şi recepturile sînt realizate pînă în prezent în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice şi de către colectivele de creaţie din întreprinderile producătoare, situîndu-se calitativ la nivelul celor existente pe piaţa externă.

Materiile prime pentru industria cosmetică şi pentru o parte din produsele chimice de uz casnic se situează printre produsele de vîrf ale chimiei organice, în domeniul producţiei de sinteză fină sau al extractelor de plante.

Nivelul scăzut pe care l-a avut industria noastră cosmetică pînă în 1975 s-a datorat şi preocupărilor mai reduse ale cercetării pentru realizarea unor materii prime specifice. În prezent, la Întreprinderea de medicamente-Bucureşti a fost creată o secţie de fabricare a produselor odorante de sinteză, unde se produc diferite materii prime pentru industria cosmetică, ca: Bromelia, Formiat de etil, Salicilat de etil, Alcool benzilic, Geraniol, Terpineol, Acetat de linalil, Butirat de amil, Formiat de etil, Acetat de terpinil, Aldehidă jasminică, Citral etc.

Din totalul materiilor prime utilizate în acest sector, în perioada 1981—1985, cele indigene vor creşte de aproximativ 3 ori faţă de anul 1980, asigurîndu-se un grad de acoperire a necesarului de peste 90%, urmînd a se acoperi restul cu materii prime din import.

Sectorul de coloranţi şi pigmenţi organici

La elaborarea programului de dezvoltare a industriei de coloranţi şi pigmenţi organici pentru 1981—1985 s-au avut în vedere atît posibilităţile tehnico-materiale de asigurare a necesarului cu aceste produse pentru sectoarele consumatoare (fire şi fibre naturale, sintetice şi chimice, materiale plastice, polimeri sintetici, hîrtie etc.), cît şi crearea de disponibilităţi pentru export. Se prevede astfel o creştere substanţială a producţiei de coloranţi.

Caracteristica pentru dezvoltarea acestui sector o constituie realizarea unor produse şi tehnologii complexe cu o valoare de întrebuinţare ridicată (pigmenţi pentru diverse domenii, coloranţi de dispersie pentru fibre poliesterice), cît şi obţinerea unor sortimente tradiţionale de coloranţi cu consumuri reduse de energie şi de materii prime şi cu desfacere asigurată la export (coloranţi direcţi).

Pe baza creşterii producţiei, se va asigura acoperirea necesarului intern în proporţie de circa 80%.

Importul de coloranţi va reprezenta în 1985 circa 6,5% din necesarul intern şi va include produse cu complexitate mare sau pentru care nu este asigurată baza de materii prime, sau a căror realizare în ţară nu este eficientă.

Exportul va creşte în 1985 datorită, în special, modificării structurale a producţiei pentru export, fiind vorba de produse cu valoare de întrebuinţare sporită, ca: înălbitori optici, pigmenţi organici, coloranţi de dispersie etc.

Prin actualele prevederi de dezvoltare se va asigura la nivelul anului 1985, comparativ cu 1980, o producţie de coloranţi, kg/locuitor, comparabilă cu cea a ţărilor dezvoltate industrial, astfel:

Ţara	1980	1985
R.S.R.	0,515	0,870
Ţări socialiste membre Interchim	0,514	0,627
Ţări capitaliste dezvoltate	1,040	—

Principalele obiective privind optimizarea şi modernizarea instalaţiilor existente şi a celor noi, sînt:

— modernizarea şi intensificarea producţiei pe instalaţiile existente şi asimilarea de noi coloranţi şi pigmenţi organici pentru industria textilă, de pielărie, pentru fire şi fibre chimice şi sintetice etc.;

— înlocuirea tehnologiilor nerentabile;

— modernizarea cu precădere a fazelor fizico-mecanice în fabricarea coloranţilor şi a intermediarilor organici, introducerea unor instalaţii de mare productivitate, cu un grad înalt de mecanizare şi automatizare în vederea înlăturării efortului fizic şi a creşterii corespunzătoare a productivităţii muncii.

Prin modernizările şi asimilările menţionate, se preconizează, la nivelul anului 1985, înnoirea producţiei de coloranţi şi de pigmenţi şi creşterea gradului de valorificare a materiilor prime.

De asemenea, se prevăd reducerea cheltuielilor totale şi materiale şi creşterea productivităţii muncii cu circa 50%.

Pentru a se putea ajunge la parametrii propuşi un rol important îl au cercetarea ştiinţifică, dezvoltarea tehnologică şi introducerea progresului tehnic.

Astfel, în perioada 1981—1985, se prevăd asimilarea a circa 230 tehnologii noi şi modernizarea a circa 170 de tehnologii.

Un rol important îl are și realizarea produselor noi și modernizate din principalele clase de coloranți:

— coloranți de dispersie pentru vopsirea firelor și fibrelor sintetice și poliesterice;

— pigmenți organici concentrați pentru lacuri, vopsele, materiale plastice, fibre sintetice;

— coloranți direcți cu rezistență superioară și nuanțe vii pentru fibre celulozice naturale și chimice;

— coloranți bazici speciali pentru fibre poliacrilonitrilice;

— coloranți pentru amestecul de fibre poliesterice celulozice.

Potrivit programului special de dezvoltare, în perioada 1981—1985 se prevede ca producția de coloranți și pigmenți organici să crească cu circa 60%.

Deci, sporirea producției de coloranți și pigmenți organici se va realiza pe seama îmbunătățirii și reproiectării unor tehnologii, modernizării fabricației de coloranți și intermediari organici, a fazelor fizico-mecanice, modernizării și intensificării producției pe unele instalații existente, îmbunătățirii structurii sortimentelor și asimilării de noi coloranți organici.

Sectorul de lacuri și vopsele

Industria producătoare de lacuri și vopsele, datorită diversității ramurilor consumatoare, este direct corelată cu dezvoltarea economică generală a țării, produsele sale fiind utilizate în industria constructoare de mașini, a mijloacelor de transport, construcții civile și industriale, industria mobilei, industria electrotehnică, bunuri de consum.

Ținînd seama de directivele Congresului al XII-lea al P.C.R., programul de dezvoltare a acestui sector prevede o creștere a producției pentru cincinalul actual cu un ritm mediu anual de aproximativ 9%.

La baza întocmirii programului de perspectivă s-a ținut cont de următoarele obiective principale:

— asigurarea întregului necesar intern, rămînînd să fie achiziționate din import numai produse în cantități mici, care nu au asigurată în țară baza de materii prime;

— înlocuirea completă a vopselelor pe bază de ulei, cu vopsele pe bază de rășini alchidice și vopsele emulsionate;

— înlocuirea parțială a produselor cu uscare la cuptor, prin produse echivalente, cu întărire la rece;

— reducerea rapidă a sortimentelor cu consum ridicat de uleiuri vegetale;

— creșterea ponderii lacurilor pentru finisarea mobilei pe bază de rășini carbamidice și nitroalchidice mate, ca înlocuitori parțiali ai lacurilor nitro cu luciu și poliesteri nesaturați;

— creșterea generală a grupei de produse pe bază de rășini sintetice;

— mărirea considerabilă a producției destinate exportului.

Pentru asigurarea unui volum mare de produse pentru export s-a propus diversificarea sortimentelor.

Se prevede ca 64% din producția anului 1985 să se realizeze pe capacitățile existente, iar investițiile aferente dezvoltării de capacități urmăresc obținerea unei eficiențe ridicate a producției ceea ce se datorește specificului de prelucrare a industriei de lacuri și vopsele, precum și introducerii pe scară largă a instalațiilor moderne cu productivitate ridicată, atît în sinteza rășinilor, cît și în dispersarea produselor pigmentate.

Cercetarea în domeniul lacurilor și vopselelor va fi orientată în următoarele direcții:

— elaborarea de produse cerute de dezvoltarea unor ramuri de vîrf ale economiei naționale, în care se înregistrează transformări tehnologice, și elaborarea de sortimente cu uscare rapidă și consum redus de energie;

— utilizarea mai bună a bazei de materii prime și reducerea importului;

— elaborarea de produse cu un grad mai redus de poluare a mediului înconjurător (produse cu un conținut mic de solvenți organici, compuși de plumb etc.);

— elaborarea de produse cu care să se obțină finisări cu durată de exploatare crescută.

Astfel, se vor realiza 22 sortimente noi și modernizate, din care se citează: lacuri și vopsele pentru autoturisme OLTCIT; lacuri solubile în apă pentru benzi electrotehnice; lacuri electroizolante; vopsele și grunduri anticorozive; vopsele acrilice emulsionate pentru construcții; vopsele epoxidice în pulberi; vopsele tip plastisoli; rășini poliesterice nesaturate; rășini acrilice; rășini solubile în apă; rășini poliesterice saturate; cerneluri poligrafice.

Prin organizarea desfășurării producției la nivelul tehnicii mondiale, prin diversificarea și îmbunătățirea continuă a calității produselor livrate, sectorul de lacuri și vopsele va contribui în perioada cincinalului 1981—1985 la respectarea directivelor trasate la Congresul al XII-lea al P.C.R. pentru dezvoltarea economiei naționale.

În concluzie, dezvoltarea întregii producții a substanțelor obținute prin sinteza organică medie și fină, cum sînt medicamentele, produsele cosmetice, coloranții și pigmenții organici, lacurile și vopselele, se încadrează în obiectivele Congresului al XII-lea P.C.R.

Factorii care stau la baza programului de dezvoltare au ca scop obținerea de produse din ce în ce mai bune calitativ și mai multe, pentru a contribui la creșterea nivelului de trai al populației.

STELIAN ANASTASIU
RODICA STOICA

Realizări și perspective în domeniul agenților de suprafață, detergenților și auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață

D.C. 661.185

A review of the most important Romanian achievements within the period 1951—1981 in the field of anionic, cationic, non-ionic surfactants, in the field of detergents with various functional properties as well as in the field of auxiliaries for the textile, fibre, leather, oil drilling and refining, machine building, cosmetics industries and agriculture, is presented. Some trends in the research and development of these fields in accordance with some economical and ecological conditions which impose the selection of the optimal turning to good account of the primary energy resources and of other raw materials, are discussed.

Д.К. 661.185

Дается обзор наиболее значительных румынских достижений в период 1951—1981 гг. в области анионных, катионных и неионных поверхностных веществ, в области детергентов с различными функциональными свойствами, а также в области вспомогательных веществ для текстильной, волоконной, кожевенной промышленностей, добычи и переработки нефти, машиностроения, косметической промышленности, сельского хозяйства. Обсуждаются некоторые тенденции научно-технической деятельности в этих областях в соответствии с экономическими и экологическими условиями которые определяют выбор способа оптимального использования источников первичной энергии и другого вида сырья.

Noua orînduire socială și noua economie creată de poporul nostru sub conducerea Partidului Comunist Român a schimbat esențial modul de existență materială și spirituală a societății românești. Orizontul nou deschis economiei naționale după 23 August 1944 a condus la crearea unei chimii românești moderne, bazată în principal pe folosirea superioară a materiilor prime existente în țara noastră.

Date fiind noile coordonate economice, s-a putut dezvolta o producție industrială cu un ritm mediu anual de 12,7%, pe perioada 1951—1979 și cu o prognoză în actualul cincinal 1981—1985 de 8—9%.

Realizările remarcabile înregistrate de chimie în ultimele decenii se reflectă și în domeniul sintezei agenților de suprafață, produse cu grad avansat de prelucrare a materiilor prime, care constituie, la rîndul lor, materii prime pentru industria de detergenți și auxiliari, cu aplicații în aproape toate ramurile industriale și în agricultură.

Aplicațiile atît de diverse ale agenților de suprafață se bazează pe proprietățile lor specifice, ca: udare, detergență (capacitate de spălare), spumare, dispersare, floculare, emulsionare, dezemulsionare, flotație, lubrifiere, inhibare de coroziune, dezinfecție.

Industria agenților de suprafață și a detergenților este o ramură relativ tînără a industriei, care practic a apărut și s-a dezvoltat după 1940 (odată cu sinteza tetrapropilbenzensulfonatului și a fosfaților condensați) cunoscînd în ultimii 30 de ani o dezvoltare rapidă atît pe plan mondial, cît și în țara noastră.

Varietatea mare de produse, atît din punctul de vedere al claselor de agenți de suprafață — anionici, neionici, cationici și amfoteri —, cît și al produselor condiționate — detergenții și auxiliarii —, impune un caracter specific activității de cercetare și industrializare în acest domeniu.

Strategia abordată în multe ramuri industriale din țara noastră și regăsită în domeniul agenților de suprafață și al detergenților s-a bazat pe includerea în programele de cercetare și dezvoltare industrială, încă din primele planuri cincinale, a mai multor variante de soluționare pentru a se putea răspunde în cazul în care se ivesc modificări surpriză în conjunctura economică mondială.

Bazați pe tradiția industriei de prelucrare a țițeiului și a industriei de săpun și uleiuri sulfatate, cercetătorii formați în școala chimiei românești, în colaborare cu specialiștii din industrie și proiectare au creat tehnologii și instalații originale pentru întregul domeniu al agenților de suprafață, detergenților și auxiliarilor.

Pînă în 1955, s-au produs în țară, ca produse de spălare, numai săpunuri, iar pentru asigurarea parțială a auxiliarilor necesari industriei textile și de pielărie se realizau uleiuri vegetale sulfatate și acizi sulfonici rezultați din rafinarea fracțiunilor petroliere [1].

Dezvoltarea în țara noastră a industriei chimice și a bunurilor de consum a impus obținerea de detergenți adecvați condițiilor moderne de viață (materiale textile noi, din fibre și fire sintetice și artificiale, mașini de spălat, etc.), de produse pe bază de agenți de suprafață necesare proceselor de sinteză și pre-

STELIAN ANASTASIU, director adjunct științific și RODICA STOICA, șef de secție, Institutul de cercetări chimice — București.

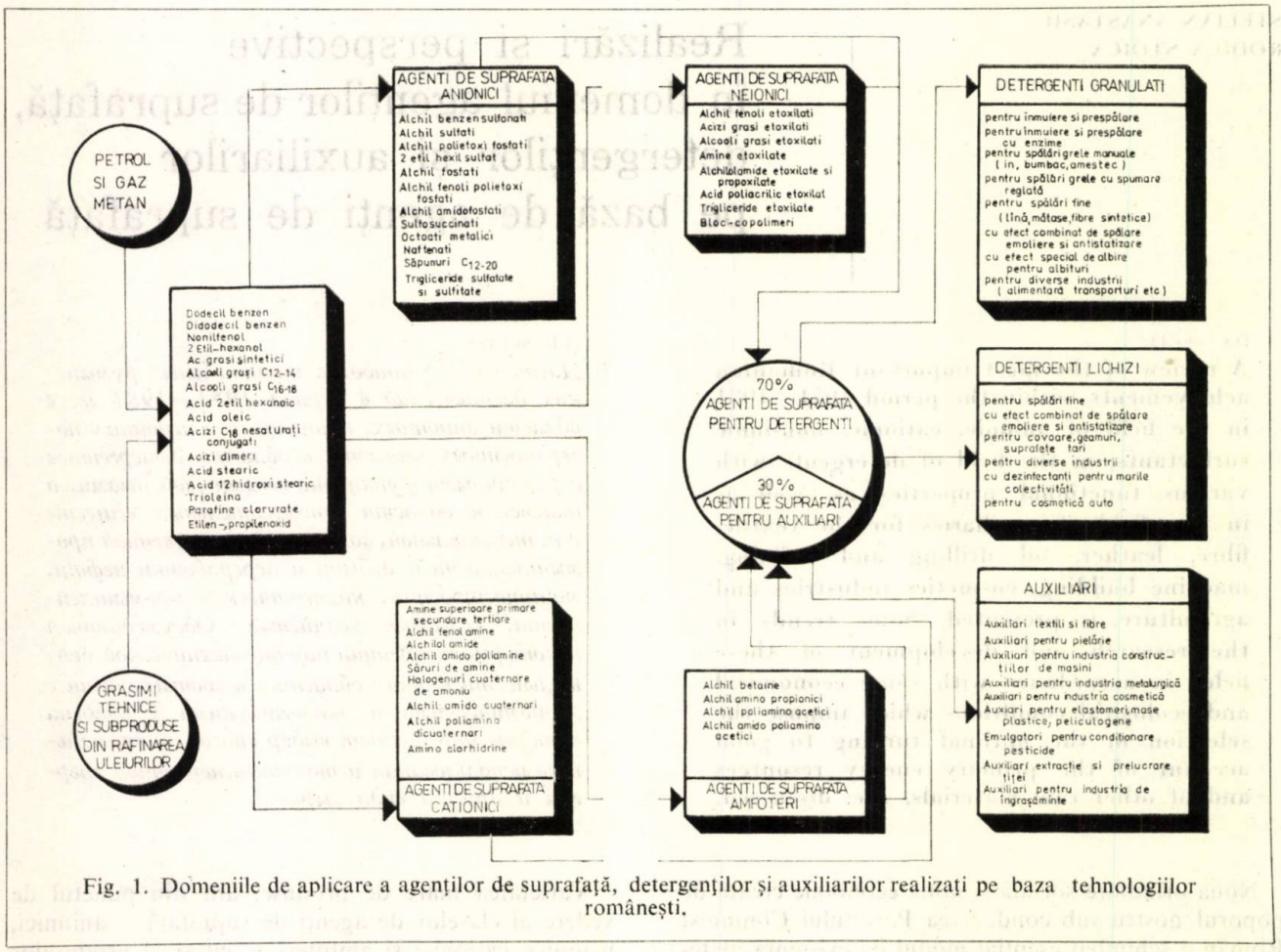


Fig. 1. Domeniile de aplicare a agenților de suprafață, detergenților și auxiliarilor realizați pe baza tehnologiilor românești.

lucrare a fibrelor sintetice, materialelor plastice, pielăriei, precum și de auxiliari specifici industriei extractive și de prelucrare a țițeiului (recuperare secundară, aditivi de foraj), industriei miniere (reactivi de flotație, produse de oleofilizare), prelucrării suprafețelor metalice și produselor pentru condiționarea pesticidelor și îngrășămintelor chimice.

În figura 1 se prezintă domeniile de aplicare a agenților de suprafață, detergenților și auxiliarilor realizați pe baza tehnologiilor românești.

Activitatea tehnică creatoare începe din 1950, stabilindu-se ca obiectiv realizarea unei industrii de sinteză pentru obținerea agenților de suprafață și, implicit, a materiilor prime necesare detergenților și auxiliarilor.

Cercetările realizate de către colectivele de specialiști din cadrul Institutului de cercetări și proiectări — ICEPS, ulterior ICECHIM, și din cadrul catedrelor din învățământul superior au dus la realizarea, în 1953, a fabricii SIN pentru obținerea acizilor grași sintetici, pe baza unui procedeu original [2].

Ulterior, s-a dezvoltat fabricația de alcooli sintetici, prin hidrogenarea acizilor obținuți prin oxidarea parafinei [3, 4, 5].

Se realizează în 1954, prin eforturi comune de cercetare—proiectare, ICECHIM — Întreprinderea de detergenți Timișoara, tehnologia și instalația de sulfatare a alcoolilor grași cu acid sulfuric, care reprezintă prima sinteză de agenți de suprafață [6], iar în 1955, sinteza dibutilnaftalinsulfonatului de sodiu și a dodecilbenzensulfonatului de sodiu (sulfonare discontinuă cu oleum) prin sulfonarea alchilbenzenului, obținut tot la aceeași fabrică, prin clorurarea lampantului și alchilare cu benzen, catalizator $AlCl_3$, în instalații improvizate, realizate de colectivul fabricii.

În aceeași perioadă, 1954—1955, se realizează monogliceride sulfatate — substanțe active care își găsesc și astăzi utilizarea în produsele cosmetice moderne [7].

În 1957, la Uzina petrochimică 2 — azi Întreprinderea „Dero", Ploiești — a intrat în funcțiune instalația de acizi naftenici pe baza procedeului original de vaporizare în echilibru [8], instalație care ulterior a fost modernizată de colectivul întreprinderii „Dero" și care produce și astăzi acizi naftenici pentru consumul intern și pentru export. Lucrări în continuare au dus la realizarea unei fabricații de naftenați metalici în proces continuu [9].

Detergenții au început să se fabrice din anul 1958 la Întreprinderea „Dero", pe baza procedeului original [10, 11] de obținere a detergenților pe bază de alchilarilsulfonați în amestec sinergetic cu alcooli secundari sulfatați rezultați din benzine și motorine de cracare termică. Prin organizarea unei producții de detergenți la Întreprinderea de detergenți Timișoara,

au apărut pe piață produsele Alba, Alba Lux, Alba Super.

În domeniul agenților de suprafață anionici — produse cu cea mai mare pondere în fabricarea detergenților —, s-au realizat tehnologii și instalații noi de sulfonare-sulfatare continuă cu oleum și ulterior cu SO_3, în care se produc alcooli sulfatați, etersulfați și alchilarilsulfonați.

În perioada 1966—1972, prin investițiile realizate la Întreprinderea de detergenți Timișoara, s-a lărgit profilul de fabricație în domeniul agenților de suprafață, al detergenților, și al auxiliarilor.

De asemenea, în perioada 1971—1972, pe baza cercetărilor românești, s-au realizat în clasa agenților de suprafață anionici tehnologia și instalația de fabricare a alchilfosfaților (mono- și diesteri fosforici ai alcoolilor, alchilfenolilor și alchilpolioxietilenglicolilor), etersulfaților, esterilor maleici și sulfosuccinici [12, 13].

În domeniul agenților de suprafață neionici s-a creat începînd din 1966 o industrie a produselor polietoxilate de tip eteric și esteric—respectiv acizi, alcooli, alchilfenoli polietoxilați și alchilolamide [14—17].

După 1966, avînd o producție industrială de agenți anionici și neionici, s-au intensificat preocupările cercetării și dezvoltării în vederea realizării de auxiliari pentru diverse domenii industriale și pentru agricultură.

Astfel, pe bază de sare de calciu a alchilarilsulfonaților — tehnologie originală [18] — și agenți de suprafață neionici de tip esteric și eteric, s-a realizat o tehnologie și o instalație cu mare flexibilitate, pentru fabricarea emulgatorilor destinați condiționării pesticidelor și ierbicidelor, a căror producție se dezvoltă în prezent prin crearea de noi capacități.

Dată fiind amploarea industriei de fibre, a industriei textile și de pielărie, s-au intensificat cercetările și dezvoltările de auxiliari pentru aceste domenii [19—22].

Edificator pentru acest domeniu este dinamica de asimilare anuală în producție, numai la Întreprinderea de detergenți—Timișoara, a 22 de produse pînă în 1950, a 33 produse între anii 1951 și 1959, a 58 între anii 1960 și 1970, a 75 între anii 1970 și 1975 și a peste 180 de produse în perioada 1975—1980, iar la Întreprinderea „Dero", Ploiești, a peste 30 de sortimente de auxiliari pentru construcții de mașini, prelucrare a petrolului, materiale plastice, cauciuc, materiale peliculogene.

În domeniul produselor auxiliare, cercetarea și industrializarea au urmat linia ascendentă a dezvoltării sectoarelor beneficiare. Programele prioritare de asimilare elaborate în comun de Ministerul Industriei Chimice și ministerele beneficiare, corelate cu programele de cercetare și dezvoltare tehnologică au dat rezultate deosebite în îndeplinirea sarcinilor de reducere a importurilor.

Tendința de dezvoltare echilibrată a tuturor claselor de agenți de suprafață a condus la elaborarea de tehnologii originale și în domeniul agenților de suprafață cationici [23—25] — tehnologii pe baza cărora s-a construit o instalație industrială, care va începe în acest an producția de alchilamine, alchiletoxiamine, dialchilamine și săruri cuaternare de benzalconiu și trimetilamoniu.

Preocupările de găsire a noi baze de materii prime pentru industria de detergenți și auxiliari s-au concretizat în ultimii ani în tehnologii originale pentru agenți de suprafață, ca, de pildă: sinteza alcoolului 2-etilhexilic sulfatat [26] — componentă hidrofilă pentru detergenți și săpunuri care înlocuiește acizii și alcoolii de cocos — și sinteza acidului 2-etilhexanoic [27] — bază de materie primă pentru emulgatori pentru cauciuc sintetic și auxiliari pentru materiale plastice și produse peliculogene (octoați de cupru, cobalt, mangan, calciu, aluminiu, fier, zinc).

Legat de ideea strategiei de dezvoltare echilibrată a unei ramuri industriale se remarcă, în sectorul agenților de suprafață și al detergenților, preocuparea de asigurare a bazei de materii prime pe baze petrochimice și nepetrochimice. În acest sens, s-au pus bazele unei industrii de chimizare a grăsimilor și uleiurilor vegetale tehnice, care asigură un grad avansat de prelucrare a unor produse cu puține utilizări ca atare. Pe această linie s-a realizat noua fabrică de chimizare a grăsimilor „Stela", București, unde se aplică tehnologii complexe de sinteză a alcoolilor superiori necesari industriei de detergenți și auxiliari, a trioleinei sintetice [28] — materie primă pentru auxiliari pielărie —, a acizilor polinesaturați necesari industriei de lacuri și rășini [29].

Specific pentru orientarea cercetărilor realizate de ICECHIM, sub conducerea tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, a fost continuitatea și specializarea pe domenii de activitate, ceea ce a permis perfecționarea și dezvoltarea continuă a lucrărilor aplicate în industrie.

Începînd cu o producție de detergenți de 10 000 t/an, s-a ajuns la peste 130 000 t/an, cu peste 45 de sortimente de detergenți, iar dezvoltările viitoare vor plasa țara noastră în rîndul țărilor cu industrie dezvoltată în acest domeniu.

În figura 2 se prezintă dinamica producției de detergenți în perioada 1960—1985.

Odată cu apariția necesității reducerii consumului de energie au început pe plan mondial și la noi în

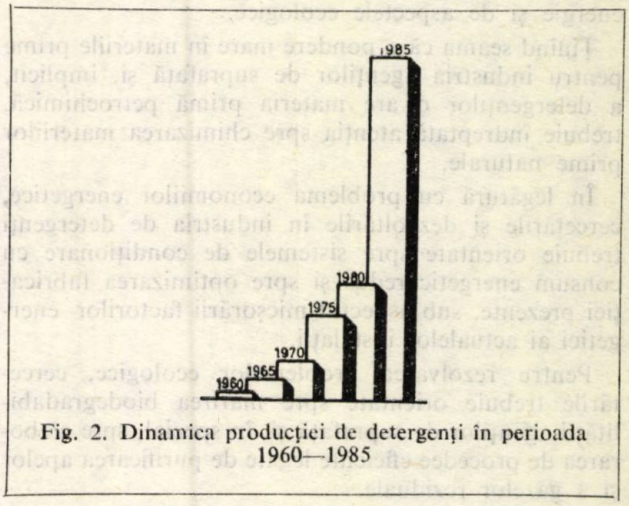


Fig. 2. Dinamica producției de detergenți în perioada 1960—1985

țară cercetări pentru elaborarea de noi tehnologii de condiționare cu consum energetic redus.

Studiile privind fenomenele de recristalizare—granulare, absorbție a apei de cristalizare în noile structuri [30], cît și prototipurile de instalații-pilot, realizate în țară, la Întreprinderea „Dero", Ploiești și Întreprinderea de detergenți Timișoara (procese în pat fluidizat și amestecare—pulverizare pe tambur), asigură dezvoltarea industriei de detergenți cu tehnologii moderne cu consum energetic redus.

Și în domeniul auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață se remarcă preocupări de dezvoltare și diversificare a produselor pentru a satisface necesitățile multor sectoare industriale.

Astfel, au apărut noi tipuri de auxiliari pentru industria constructoare de mașini [31—34], industria rutieră [35, 36], industria extractivă de petrol și gaze, industria încălțămintelor, industria cosmetică.

Preocupați de problemele majore cu care se confruntă omenirea — criza energetică și problema menținerii echilibrului ecologic —, cercetările și dezvoltările în acest domeniu de activitate s-au axat pe realizarea de procedee cu consum energetic redus — condiționarea la rece a detergenților, realizarea de sortimente cu eficiență crescută și de produse cu grad avansat de biodegradare.

Numărul și complexitatea proceselor tehnologice aplicate în domeniul agenților de suprafață, detergenților și auxiliarilor în ultimele cincinale au urmărit cu precădere fabricarea de produse competitive.

Tendințe în dezvoltarea agenților de suprafață

Problemele puse de progresul tehnico-științific în domeniul detergenților și al auxiliarilor trebuie privite sub două aspecte: obținerea de materii prime și de produse finite.

Baza de materii prime pentru detergenți și auxiliari o constituie agenții de suprafață — produse provenite din industria petrochimică, și industria de sinteză organică.

Problemele principale care determină dezvoltarea industriei de detergenți și de materii prime pentru aceștia sînt legate de criza mondială de petrol și energie și de aspectele ecologice.

Ținînd seama că o pondere mare în materiile prime pentru industria agenților de suprafață și, implicit, a detergenților o are materia primă petrochimică, trebuie îndreptată atenția spre chimizarea materiilor prime naturale.

În legătură cu problema economiilor energetice, cercetările și dezvoltările în industria de detergenți trebuie orientate spre sistemele de condiționare cu consum energetic redus și spre optimizarea fabricației prezente, sub aspectul micșorării factorilor energetici ai actualelor instalații.

Pentru rezolvarea problemelor ecologice, cercetările trebuie orientate spre mărirea biodegradabilității agenților de suprafață și, în special, spre elaborarea de procedee eficiente legate de purificarea apelor și a gazelor reziduale.

O preocupare permanentă, care se conturează și ca linie de viitor, o constituie îmbunătățirea și crearea de noi recepturi de detergenți, dictate de multiplele lor utilizări în gospodărie și în diferite industrii, de evoluția condițiilor de utilizare sub aspectul schimbării mijloacelor de spălare și de transformările ce vor avea loc în structura produselor supuse spălării.

Tendințele de dezvoltare pot să se manifeste atît pe plan cantitativ, cît și calitativ. Creșterea cantității de produse poate fi considerată un progres, dacă este în proporție mai mare decît proporția creșterii populației. Cerința progresului calitativ este ca produsele oferite să fie mai moderne decît cele realizate în perioada anterioară, și anume, în cazul detergenților, să se țină cont de conjunctura resurselor de materii prime sub aspect economic și calitativ, de aspectele ecologice și de natura și comportarea materialelor textile noi.

Domeniul agenților de suprafață și, implicit, cel al detergenților a suferit în ultimii ani două șocuri pe plan mondial, și anume, în ordine cronologică, punerea în evidență a poluării apelor de către unele tipuri de detergenți și lipsa de materii prime și creșterea prețurilor la materiile prime cu 400—500%, în urma crizei de petrol [37].

Cercetările mondiale sînt îndreptate în multe direcții spre soluționarea crizei de materii prime și energie. Preponderente pentru materiile prime necesare industriei de detergenți sînt liniile privind chimizarea cărbunelui (sintezele Fischer-Tropsch, oxosinteza), chimizarea șisturilor bituminoase, precum și chimizarea avansată a produselor naturale (grăsimi animale, grăsimi vegetale, uleiul de tall) [38].

Situația actuală în domeniul detergenților și informațiile privind tendințele de optimizare a producției existente fac posibilă întocmirea unor programe de cercetare și dezvoltare pentru perioada 1981—1990.

Tendința generală în domeniul auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață pentru industrie și agricultură este diversificarea în funcție de gradul avansat de prelucrare din toate domeniile industriale, cît și de modificările structurale ce apar în domeniile de aplicare. În industria auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață, trebuie rezolvate, de asemenea, problemele ecologice, toxicologice și cele referitoare la consumuri specifice reduse la utilizare.

Ca direcții de orientare în fabricarea tipurilor noi de auxiliari pentru fibre chimice, se pot menționa auxiliari pentru filare cu viteze mari, cu stabilitate termică ridicată, cu antistatizare de lungă durată.

În domeniul dezvoltării auxiliarilor pentru pielărie, se constată o nouă orientare în domeniul agenților de suprafață și al produselor intermediare. Astfel, se manifestă tendința de înlocuire a uleiurilor sulfatate cu uleiuri sulfitate, se dezvoltă produsele cu caracter cationic și amfoter, se tinde spre înlocuirea unor materii prime naturale deficitare cu uleiuri sintetice pe bază de parafine clorurate și sulfoclorurate.

În domeniul auxiliarilor pentru procesele de forare și extracție, preocupările actuale urmăresc elaborarea de produse cu eficacitate crescută și avantajoase din punct de vedere economic pentru forajul marin și de mare adîncime, pentru procesele de sti-

mulare a sondelor, pentru prelucrare și transport, pentru creșterea factorului final de recuperare la zăcămintele de țiței.

Tendințele în ceea ce privește auxiliarii pentru prelucrarea suprafețelor metalice se orientează spre realizarea de produse cu durabilitatea mare a peliculei de lichid, cu capacități de ungere și răcire superioare celor existente, pentru a putea fi utilizate în noile tehnologii și utilaje, cu viteze și presiuni mărite.

Direcții de cercetare

Programul de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1985 și direcțiile principale pînă în anul 2000 a condus la sistematizarea cercetărilor în domeniul detergenților, agenților de suprafață, auxiliarilor pe bază de agenți de suprafață, avînd în vedere următoarele obiective principale:

— elaborarea de noi tipuri de materii prime pentru industria agenților de suprafață prin valorificarea superioară atît a produselor petrochimice, cît și a produselor nepetrochimice (acizi grași și alcooli grași din uleiuri tehnice și reziduuri de la rafinarea uleiurilor vegetale, acizi și alcooli din lanolină, ulei de tall provenit din recuperarea leșiilor din industria de hîrtie);

— elaborarea de noi detergenți potrivit viitoarelor cerințe impuse de noile tipuri de țesături, de reducerea consumurilor energetice și de protecția mediului înconjurător. Realizarea lor va contribui la reducerea consumului energetic prin scăderea temperaturii de spălare;

— perfecționarea sortimentelor de detergenți lichizi, granulați, cu efecte speciale de dezinfecție, emoliere, antistatizare;

— obținerea de noi tipuri de agenți complexanți pe bază de materii prime nepetrochimice pentru condiționarea detergenților;

— realizarea de noi tipuri de auxiliari pe bază de agenți de suprafață pentru industria de fibre, corelați cu noile procedee de obținere și prelucrare a acestora (auxiliari de preparație pentru fibre poliesterice, poliamidă texturată, filare rapidă, auxiliari de antistatizare, modificatori pentru fibre tip vîscoză);

— obținerea de noi tipuri de auxiliari pentru industria textilă (acceleratori de vopsire, antistatici și emolienți pentru lînă, pentru flaușarea articolelor din fibre sintetice) — produse care înlocuiesc importul;

— fabricarea de produse cu efect de antimurdărire și hidrofobizare pentru fibre celulozice;

— realizarea de auxiliari pentru industria de pielărie (gresanți, produse de spălare, produse de egalizare, emulgatori);

— obținerea de produse pentru mărirea factorului de recuperare secundară a țițeiului, produse pentru stimularea sondelor de țiței productive și aditivi pentru prevenirea depunerilor de parafină în conductele de transport al țițeiului;

— elaborarea de noi tipuri de emulgatori pentru condiționarea produselor fitofarmaceutice;

— diversificarea agenților de suprafață folosiți în extracția metalelor rare din deșeuri de la diferite fabricații provenite din atacul rocilor și minereurilor;

— valorificarea superioară a deșeurilor de la rafinarea uleiurilor vegetale, a reziduurilor de la fabricarea acizilor grași, lecitine, amidoamine; valorificarea superioară a reziduurilor de la fabricarea glicerinei și a alcoolilor grași;

— obținerea de auxiliari pentru trefilarea sîrmelor speciale (sîrme zincate, sîrme emailate, sîrme de oțel înalt aliate);

— realizarea de auxiliari pentru prelucrarea și superfinisarea suprafețelor metalice feroase și neferoase, cu calități tribologice și anticorosive superioare.

Programele de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic, coordonate de Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, sub directa conducere a tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, creează premisele realizării unei industrii de agenți de suprafață, detergenți și auxiliari care se va situa, cantitativ și calitativ, la nivelul țărilor dezvoltate economic, contribuind la îmbunătățirea condițiilor de trai materiale și spirituale ale întregului popor.

Bibliografie

1. POP, V., Rev. Chim. nr. 5, 1954, p. 202
2. DRIMUȘ, I., KLANG, M., MANASE, I., Studii și Cercetări Chimice, nr. 3, 1955, p. 265
3. KLANG, M., EȘANU, M., Rev. Chim., nr. 8, 1956, p. 463
4. DRIMUȘ, I., KLANG, M., MANASE, I., Rev. Chim., nr. 6, 1955, p. 269
5. KLANG, M., STOICA, R., Rev. Chim., nr. 1, 1958, p. 23
6. MAURER, E., Rev. Chim., nr. 16, 1965, p. 665
7. ANASTASIU, S., JELESCU, E., Rev. Chim., nr. 4, 1957, p. 305
8. ROBU, V., I., Rev. de Petrol, nr. 1, 1953, p. 9
9. IONESCU, P., GEORGESCU, P., GEORGESCU, O., PETRESCU, G., GEORGESCU, P., IRIMIA, A., Brevet R.S.R. 58082, 1975
10. ANASTASIU, S., JELESCU, E., AISMAN, R., Certificat autor nr. 40779, 1957
11. ANASTASIU, S., JELESCU, E., NAVREA, S., RONCEA, C., IONESCU, P., GOLIAT, L., Brevet R.S.R. 43346, 1963
12. MAURER, E., GUȘATU, N., SCHMIDT, W., DEMIAN, B., Brevet R.S.R. 65360, 1973
13. ANASTASIU, S., ȘTEFĂNESCU, A., Al VII-lea Congres internațional de agenți de suprafață, Moscova, 1976
14. STOICA, R., ALBRECHT, B., CORNILESCU, A., Rev. Chim., nr. 18, 1967, p. 329
15. STOICA, R., Revue Roumaine de Chimie, nr. 13, 1968, p. 115
16. STOICA, R., STĂNESCU, G., ALBRECHT, B., Parf. Cosm. Savon de France, nr. 1, 1971, p. 259
17. ANASTASIU, S., STOICA, R., ALBRECHT, B., MAURER, E., BURGHELEA, V., SPIRIDON, A., Rev. Chim, 26, nr. 5, 1975, p. 367
18. MARȘEU, M., STOICA, R., TEMMER, I., MAURER, E., SZEKELY, G., RENEA, C., Brevet R.S.R. 57023, 1971
19. DINCĂ, V., Bul. Informativ L.A.I.C., nr. 11, 12, 1968
20. DINCĂ, V., BĂDOIU, L., Parf. Cosm. Savon de France, 1, nr. 4, 1971, p. 216
21. RUGINĂ, M., VINCZE, M., Bul. Informativ L.A.I.C., nr. 1, 1980, p. 32
22. STOICA, R., POPA, C., MAURER, E., DUMITRU, L., COBZARU, L. IGNAT, G., PETRINCA, G., Brevet R.S.R. 71969, 1979
23. MARȘEU, M., STANCIU, I., STOICA, R., RUGINĂ, M., MAURER, E DRĂGUȚ, E., LARION, S., TOMA, C., Brevet R.S.R. 71522, 1979
24. MARȘEU, M., LARION, S., TOMA, C., STANCIU, I., DRĂGUȚ, E., SAROSSY, E., Brevet R.S.R. 71524, 1979
25. MARȘEU, M., STANCIU, I., DRĂGUȚ, E., PUIU, E., LARION, S., SZEKELY, G., Brevet R.S.R. 71523, 1979
26. ANASTASIU, S, GOLIAT, L., STOICA, R., ȘTEFĂNESCU, A., ISAC, A., GHEORGHIU, M., IONESCU, D., IONESCU, P., Brevet R.S.R. 61501, 1975
27. PANAITESCU, M., VÎTCĂ, V., PUȘCAȘU, A., RADULY, L., TĂCUTU, E., Brevet R.S.R. 59604, 1972
28. IORDĂNESCU, R., FLOREA, I., ARITON, A., LUNGU, D., DUMITRU, N., TOPORAN, A., Brevet R.S.R. 74313, 1980
29. ANASTASIU, S., IORDĂNESCU, R., ARITON, A., TOPORAN, A., ZAHARIA, M., Congresul național de chimie, 11—14 sept. 1978, București
30. SZEKELY, G., Rev. Chim., 19, 1968, p. 34.
31. ANASTASIU, S., IORDĂNESCU, R., BUDU, A., ANGHELESCU, A., PAVEL, S., Brevet R.S.R. 60347, 1969
32. STOICA, R., GRIGORESCU, F., MUREȘANU, L., Brevet R.S.R. 65021, 1972
33. MARȘEU, M., STOICA, R., ȘTEFĂNESCU, A., GRIGORESCU, F., IONESCU, P., GEORGESCU, C., Brevet R.S.R. 51735, 1969
34. STOICA, R., SPIRIDON, A., GRIGORESCU, F., BIȚĂ, O., STANCIU, E., SZABO, V., Rev. Chim., 30, nr. 12, 1979, p. 1220
35. ANASTASIU, S., STOICA, R., TEODORESCU, G., MAURER, E., TEMMER, I., Brevet R.S.R. 54895, 1971
36. STOICA, R., ALBRECHT, B., TEODORESCU, D., MAURER, E., TEMMER I., Brevet R.S.R. 57034, 1971
37. * * * European Chemical News, 26 ian. 1981, p. 21
38. TSCHEKERT, H. E., Marl, SOFW, 98, nr. 19, 1972, p. 607.

recenzie

MIHAIL FLORESCU: **Strategia dezvoltării în chimie**, Ed. politică, București, 1981.

În cadrul revoluției științifice și tehnice contemporane, chimia ocupă un loc aparte, datorat nu numai faptului că, încadrată de celelalte științe ale naturii — fizica, biologia, geologia —, furnizează date fundamentale deosebit de importante pentru cunoașterea științifică, ci și modului variat și cuprinzător în care sînt aplicate diferitele sale rezultate. Este evident că printre marile realizări științifice și tehnice ale contemporaneității, cele obținute de chimie se situează la loc de seamă; de altfel, locul particular ce revine chimiei în ansamblul disciplinelor științifice și tehnologiei chimice în al celor aplicative este evidențiat și de faptul că, printre factorii principali care definesc esența transformărilor de structură și a dinamicii forțelor de producție în actuala revoluție științifică și tehnică, făcînd ca această epocă să se deosebească fundamental de etapele de progres de pînă acum, se cuprinde transformarea obiectului muncii, a materialelor, rămase invariabile sau cu mici schimbări multe secole și care în prezent sînt în permanentă perfecționare. Nu este lipsită de suport afirmația că în acest secol omenirea a trecut din epoca fierului în cea a materialelor plastice, iar cînd se face referirea la unitatea transformărilor tehnologice cu cele din domeniul materiilor prime și al energeticii, chimizarea este analizată ca al doilea factor, după cibernetizare, cu specificarea că se realizează pe această cale scoaterea activității umane din cercul strîmt al materiilor prime naturale și introducerea în circuitul industrial a unor materiale sintetice cu proprietăți corespunzătoare, pregătite în mod deliberat. . . .Sînt numai cîteva din ideile sugerate de lectura acestei cărți și cărora cititorul le caută corespondența în numeroasele probleme ale prezentului, înfățișate cuprinzător și pe baza unei ample documentări într-o expunere care integrează chimia și respectiv industria chimică în ansamblul disciplinelor științifice și tehnice, raportînd totodată situația României la cea a altor națiuni și la economia mondială. După cum arată autorul, membru corespondent al Academiei R. S. România, în primele cuvinte ale prefeței, cartea „. . .grupează comunicări făcute la congrese și simpozioane, studii și articole publicate în anii '70", temele abordate fiind foarte diverse. Faptul ilustrează atît viziunea sa largă, de ansamblu, care i-a îngăduit să ajungă la o sinteză personală a datelor chimiei, tehnologiei și ingineriei chimice contemporane (fiind ministrul industriei chimice pe parcursul a 3 decenii), cît și situația particulară și dificilă care a caracterizat în lume industria chimică în anii '70: dificultăți ecologice, criza de materii prime (mai cu seamă a petrolului), criza energetică, în condițiile unei inflații nemaiîntîlnite în economia mondială. Datele acestei situații, consecințele și modalitățile de rezolvare sînt analizate pe larg.

Din punctul de vedere al subiectelor abordate, contribuțiile cuprinse în carte pot fi clasificate după mai multe criterii: probleme ale industriei chimice și cercetării științifice în domeniul chimiei (cele mai numeroase), probleme ale revoluției științifice și tehnice contemporane, unele probleme de interes general, ca, de exemplu, despre politica economică și noua ordine internațională, precum și ampla comunicare cu titlul: „Despre o nouă știință — ingineria", prezentată la Academia „Ștefan Gheorghiu". Dacă însă se urmăresc centrele de greutate ale dezvoltării diferitelor teme, apar evidente unele idei călăuzitoare, ca, de exemplu, problema materiilor prime. Astfel este cazul unei ample comunicări făcută la sesiunea Academiei R. S. România în anul 1974, intitulată: „Revoluția în știință și tehnică, extinderea bazei de resurse necesare dezvoltării economiei contemporane", precum și al articolelor: „Dezvoltarea și resursele naturale" și „Impactul economic al valorificării materiilor prime naturale și sintetice".

O altă temă majoră, urmărită pe larg, este cea a dezvoltării în condițiile revoluției științifice și tehnice. Pe lîngă articolele citate sînt examinate: sistemul interactiv om—mașină, revoluția tehnologică în chimie, chimia în cincinalul revoluției tehnico-științifice, știința și tehnologia chimică și rolul lor în dezvoltarea social-economică, dezvoltarea industriei chimice.

În aceeași ordine de idei, prezentate într-un cadru larg, propriu abordării problemelor de perspectivă, sînt urmărite problemele cercetării științifice, ca factor principal al dezvoltării industriei chimice a României socialiste, ale metodelor și tehnicilor de prognoză folosite în analiza structurală a evoluției industriei chimice, a dezvoltării industriei chimice.

Fiecare din temele abordate este prezentată în complexul factorilor tehnico-științifici, economici, politici care au condus la selecția anumitor direcții de dezvoltare, la opțiunile într-o problemă sau în alta. Lucrarea are coerență internă, în sensul dezvoltării pe cîteva linii directoare a unui ansamblu relativ divers de teme, mai cu seamă prin raportarea parametrilor proprii României la cei ai altor state în dinamica economică, industrială și științifică, în îmbinarea aspectelor cercetării științifice cu abordarea sistemică a industriei chimice în latura sa socială.

O trăsătură foarte valoroasă a lucrării o constituie fără îndoială și modul convingător în care este ilustrată omniprezența chimiei în viața societății contemporane. Fie că se face apel la o serie de date dintr-un domeniu bine conturat al producției, cum este cazul agriculturii, fie că se sugerează strînsa dependență dintre specificul majorității ramurilor activității umane și respectivul suport material asigurat de industria chimică, „Strategia dezvoltării în chimie" convinge pe cititori, dacă acest lucru mai era necesar, că o parte de covîrșitoare importanță în ansamblul realizărilor societății — științifice, tehnice, medicale, agricole etc. — este rodul cercetărilor numeroase și asidue întreprinse în studiul substanțelor și al transformărilor lor, ca și al transpunerii la scara marei industrii a unora din aceste rezultate. Lucrarea se constituie prin aceasta într-un omagiu la adresa acelora care au întreprins studiul laturii chimice a naturii și au realizat această măreață transformare a ei în folosul omenirii.

V. E. SAHINI

* * *

CONSTANTIN SÂRBU

Realizări și perspective în domeniul cercetării medicamentelor originale românești

D.C. 615.7

The paper deals with the preoccupations of the Institute for Chemical Pharmaceutical Researches in the field of original investigations destined to provide technologies efficient to the drug industry — especially original products — competitive on the world market. References are made to the activity carried out during the last ten years, presenting the main research stages, the present and future trends. There are also mentioned some of the achievements obtained.

Д.К. 615.7

Представлены задачи Научно-исследовательского химико-фармацевтического института в области оригинальных разработок, предназначенных обеспечить эффективные технологии для промышленности лекарств и, в частности, оригинальные продукты, на мировом уровне. Дается обзор деятельности последних 10 лет с указаннием главных этапов исследований, сегодняшних и будущих ориентировок, а также перечисляются некоторые достижения.

Activitatea Institutului de cercetări chimico-farmaceutice (I.C.C.F.) este dedicată, încă de la înființarea acestuia, asigurării arsenalului terapeutic profilactic și curativ. O privire retrospectivă asupra activității de peste 30 de ani a institutului arată că la baza ritmului vertiginos în care s-a dezvoltat industria de medicamente din 1948 și pînă în prezent, stau, în principal, cercetările acestui institut, 95% din necesarul de medicamente al țării realizîndu-se pe seama acestor cercetări.

În perioada amintită, I.C.C.F. a studiat peste 900 de tehnologii, din care circa 300 pentru substanțe active și 600 pentru sortimente de medicamente condiționate. Din cele 300 substanțe active, 2/3 se adresează terapiei umane și 1/3 terapiei veterinare, iar din cele aproape 600 de medicamente condiționate 3/4 sînt destinate terapiei umane și 1/4 terapiei veterinare (57 sortimente de medicamente de uz uman utilizîndu-se și în terapia veterinară).

Se poate afirma că s-a reușit a se reproduce tot ce a apărut mai valoros pe plan mondial (tranchilizante, cardiovasculare, antibiotice de biosinteză și semisinteză, chimioterapice, vitamine etc.).

Aportul cercetării tehnologice desfășurate în Institut se concretizează în elaborarea de tehnologii pentru produse de sinteză, biosinteză, extracție din țesuturi vegetale și animale, tehnologii de condiționare sub cele mai variate forme (pulberi, comprimate, drajeuri, granule, capsule, soluții injectabile, creme, unguente, supozitoare, spray-uri etc.).

Pentru perioada prezentă și cea de perspectivă, pe linia sarcinilor stabilite de Congresul al XII-lea al P.C.R., Institutul de cercetări chimico-farmaceutic și-a axat cercetarea pe valorificarea superioară a resurselor existente în țară (plante, subproduse animale, produse agroalimentare, materii prime realizate de industria chimică), în vederea reducerii importului, a diversificării medicamentelor, a obținerii de substanțe biologic active care să asigure creșterea sănătății fizice și intelectuale, prelungirea duratei vieții active, dezvoltarea viguroasă a tinerei generații, în sfîrșit, realizarea tipurilor de medicamente care vor urmări maladiile presupuse a domina în viitorii ani (cardiovasculare, antisclerotice, psihotrope, metabolice etc.).

Paralel cu aceste orientări, în tematica de cercetare a ultimilor ani a căpătat o pondere din an în an mai mare cercetarea originală — singura în măsură să asigure o dezvoltare de perspectivă și afirmarea industriei noastre de medicamente pe terțe piețe.

Cercetarea originală în Institutul de cercetări chimico-farmaceutice îmbracă două aspecte:

— metode și căi originale la cercetările de reproducere a unor medicamente utilizate în terapeutică;

— cercetări originale pentru obținerea de substanțe noi, necunoscute.

Cercetările menite să asigure arsenalul terapeutic — la timp și cu produse de calitate superioară —, în pas cu realizările obținute pe plan mondial, îmbracă, firesc, aspecte de cercetare originală, care urmărește: scurtarea ciclului de fabricație, îmbunătățirea condițiilor de lucru și tehnologice, obținerea unor calități superioare ale substanțelor, reducerea de consumuri specifice, îmbunătățiri de randamente, sau, altfel spus, obținerea unor produse competitive, calitativ, pe piața mondială și la un cost avantajos, comparativ cu produsele similare din import. Originalitatea procedeelor studiate în institut este valorificată prin înregistrarea brevetelor respective, care în ultimii

CONSTANTIN SÂRBU, director, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — București.

10 ani se cifrează la peste 450. Dintre acestea, fără intenţie de ierarhizare, pot fi citate brevetele înregistrate la tehnologiile: propranolol, buclosamid, sulfametin, nitrazepam, oxazepam, furosemid, feniramin, digoxin, metoclopramid, carbocromen, fanasil, piafen, midocalm, glibenclamid, brufen, tiabendazol, acid 6-aminopenicilanic, dobesilat de calciu, sulfametoxazol, neoxazol, tartrat de ergotamină, lizină, ranid, encefabol, indometacin, metansulfonat de dihidroergotamină, bromură de N-butilscopolamină, acid 7-aminocefalosporanic, cefalosporină C, cefalotină, piracetam, trental, doxepin, paracetamol, ergoceps, venoruton etc.

Trebuie menţionat faptul că această cale de materializare a inteligenţei româneşti a fost şi este în continuare bine folosită de colectivele de cercetători din I.C.C.F. şi că un aport substanţial la aceasta aduc şi numeroşii colaboratori din cadrul institutelor de învăţământ superior de profil (chimie, tehnologie, farmacie, medicină, medicină veterinară, zootehnie), precum şi lucrătorii din întreprinderile de medicamente.

De altfel, trebuie arătat în mod special că munca de cercetare în acest domeniu — atît de complex şi de dificil — presupune, în primul rînd, unirea eforturilor a numeroşi specialişti, de diverse profiluri, lucrul în echipe mixte, multă dăruire şi abnegaţie, şi — nu în ultimul rînd — o pregătire excepţională şi o deosebită inventivitate. Acestea îşi găsesc aplicarea, mai ales, în cercetările menite să realizeze produse noi, originale, şi pentru că este vorba de un domeniu aparte al cercetării ce se efectuează în cadrul Institutului central de chimie, îmi voi permite să schiţez principalele faze — aşa cum sînt ele organizate în cadrul institutului nostru:

— cercetări pentru obţinerea principiilor active, pe cale de sinteză, biosinteză, semisinteză, extracţii vegetale şi extracţii din organe şi subproduse animale;

— cercetări analitice (analize fizice, chimice, microbiologice), menite să identifice, să caracterizeze şi, în final, să garanteze calitatea produselor;

— cercetări de farmacologie preclinică pentru stabilirea acţiunii pe organisme vii (animale de experienţă);

— cercetări galenice (de tehnică farmaceutică) pentru realizarea formelor de administrare şi stabilirea condiţiilor de conservabilitate şi a modurilor de ambalare;

— cercetări cu caracter tehnologic şi de inginerie chimică pentru stabilirea proceselor tehnologice industrializabile (cu precizarea datelor necesare proiectării sau reorganizării fluxurilor tehnologice existente).

Din analiza datelor din literatură, rezultă că anual se realizează în lume circa 100 000 structuri noi, din care peste 95% sînt eliminate de studiile farmacodinamice încă la etapele preliminare. Cu zece ani în urmă, din 4 000 de substanţe sintetizate una avea şansă să devină medicament —, iar în prezent doar una la zece mii ajunge să se valorifice ca medicament.

Acesta este motivul pentru care în cele ce urmează voi insista asupra studiilor farmacologice, a rolului şi modului lor de organizare.

Aceste studii certifică dacă substanţa chimică sintetizată poate fi sau nu medicament, orientînd şi concretizînd acţiunea ei specifică, toxicitatea acută sau cronică, drumul ei în organism (absorbţie, distribuţie, metabolizare, eliminare), eventualele efecte secundare şi stabilind ulterior doza ce poate fi administrată la om în experimentul clinic. Aceste obiective se obţin prin următoarele activităţi:

a) screening (sau cercetare) farmacodinamic, pentru substanţe necunoscute, care se referă la selecţionarea primară, dintr-un număr de produse cu activitate farmacodinamică presupusă, a unor substanţe ce ar putea fi folosite ca medicamente, întrebuinţînd baterii de teste corespunzătoare;

b) screening farmacodinamic dirijat, ce se referă la selecţionarea unor substanţe pe baza proprietăţilor cunoscute sau presupuse în funcţie de relaţiile structură—activitate în anumite domenii ale farmacodinamiei (exemplu: coronarodilatatoare, antiinflamatorii, hipocolesterolemiante, psihotrope, hipotensive);

c) studii de farmacodinamie aprofundată, care interesează în special medicamentul nou — original şi care cuprind:

— stabilirea acţiunilor principale şi secundare favorabile şi nefavorabile;

— farmacocinetica medicamentului;

— toxicitatea şi toleranţa (inocuitate).

Aplicînd în această metodologie de cercetare I.C.C.F., s-au putut evidenţia grupe sau subgrupe de substanţe avînd acţiuni pe baza cărora au putut fi încadrate în clasa psihotropelor (derivaţi de difenileter ai acidului fenoxiacetic; alchilaril-, piridazonil-acetaţi etc.), s-au evidenţiat asociaţii de substanţe ce au realizat medicamente cu acţiune antihistaminică (calciu antihistaminic); cu acţiune psihoton-energizantă (piravitan, pirivin, defatigal etc.) cu acţiune hipocolesterolemiantă (antisclerotic compus), antireumatice etc.

Evoluţia ştiinţei în general a pus mereu la dispoziţia cercetătorilor noi tehnici şi metode noi de abordare a problemelor, care simplifică şi uşurează activitatea şi care asigură, totodată, rezultate superioare.

Ştiind că proprietăţile fizico-chimice şi biologice ale unei substanţe sînt determinate de structura chimică, în vederea descoperirii de noi medicamente, s-au căutat relaţii existente între structură, proprietăţi fizico-chimice şi activitatea biologică. În ultimul timp s-a introdus termenul de „drug design" (prospectare de medicamente), care reprezintă o încercare raţională de a prevedea activitatea biologică a unei structuri chimice în funcţie de proprietăţile sale fizico-chimice. Prospectarea medicamentelor se realizează printr-o strînsă colaborare între chimie şi farmacologie.

Stabilirea ipotezelor de lucru trebuie făcută în comun de către chimist şi farmacolog, modificările chimice referindu-se la modificări ale moleculei de bază (simplificare, deschiderea sau închiderea ciclului), ale mărimii, formei, naturii şi poziţiei grupărilor (introducere de substituenţi), modificări de izomerie, de izosterie.

Substanţele sintetizate sînt experimentate farmacodinamic, şi odată stabilită acţiunea biologică, se

caută relații ale acțiunii cu diferite proprietăți fizico-chimice, în care intră caracteristicile structurale, proprietățile de repartiție și proprietățile electronice.

De fapt, prospectarea este o analiză corelată a structurilor chimice și a oricărei proprietăți măsurabile sau calculabile ale moleculei, cu o activitate biologică în scopul desemnării compusului optim activ din cadrul unei serii de structuri. Întreaga activitate de cercetare—prospectare poate fi împărțită în trei părți:

— *Prospectare bazată pe relații stabilite empiric:* stabilirea de corelații simple între diversele structuri sau proprietăți și activitatea biologică, ce stă la îndemîna oricărui cercetător în domeniul medicamentului.

— *Prospectare bazată pe relații exprimate grafic.* Acest gen de experimentare este efectuat de majoritatea cercetătorilor în domeniul medicamentului, care au stabilit corelații privind trei variabile, întrebuințînd, de obicei, reprezentarea spațială a datelor.

— *Prospectarea bazată pe relații exprimate prin ecuații matematice.*

Voi insista asupra acesteia și voi prezenta cîteva rezultate obținute de noi. Cuprinde toate încercările de a exprima prin ecuații matematice activitatea biologică și proprietățile structurii chimice. Dacă se consideră interacțiunea dintre substanța activă și receptor (organism) ca un proces chimic, se poate presupune că răspunsul biologic poate fi reprezentat printr-o relație liniară de energie liberă.

Majoritatea acestor relații folosesc coeficientul de partiție (P), constanta de hidrofobicitate (π) sau constanta de substituent Hammett (σ). Cele mai cunoscute metode de prospectare cantitativă sînt asociate, de obicei, de numele lui Hansch. Concepția lui presupune că coeficientul de partiție dintre lichidele organice și apă poate fi folosit ca model pentru explicarea mecanismului de interacțiune dintre substanța activă și receptori și, totodată, pentru a descoperi relații structură—activitate în vederea prospectării unor noi medicamente.

În practică se stabilește o ecuație, care este, de fapt, ecuația unei trepte, în cazul reprezentării grafice, care ține cont de activitatea biologică în funcție de proprietățile de partiție sau de constanta de hidrofobicitate sau de substituție ale respectivelor structuri cercetate. Se poate stabili, atît prin calculul grafic, cît și prin calcul matematic, proprietatea optimă necesară obținerii activității biologice urmărite. Asemenea ecuații sînt publicate pentru numeroase structuri chimice și activități biologice (Ariens); cercetătorii care doresc să stabilească activitatea biologică a unor derivați din structura pentru care a fost alcătuită ecuația vor calcula activitatea urmărită înlocuind în ecuație valorile constantelor aflate experimental pentru derivații planificați să fie realizați sau care au fost sintetizați.

Se rezolvă astfel ecuațiile obținîndu-se o activitate biologică presupusă și o clasificare a derivaților în ordinea activității. Derivați cu o activitate biologică ridicată în domeniul urmărit vor putea fi astfel sintetizați.

Unul dintre cele mai interesante modele de stabilire a relațiilor structură—activitate este acela care se bazează pe ipoteza că activitatea biologică este o proprietate aditivă a substituenților care variază în interiorul unei serii chimice. Cu alte cuvinte, activitatea biologică a unei substanțe active este considerată ca suma contribuțiilor matematice ale scheletului molecular și ale segmenților substituiți. Contribuția moleculei de bază este o contribuție constantă, în timp ce contribuțiile fiecărui segment variază în funcție de substituenți.

Este vorba de modelul de prospectare propus de Free și Wilson. După cum se vede, metoda nu se bazează pe proprietățile fizico-chimice ale substanțelor, ci pe contribuțiile cantitative ale diferiților substituenți la activitatea biologică a moleculei întregi. Calculele se efectuează în funcție de activitatea biologică determinată în experimentări farmacodinamice ale unei serii de compuși cu structură cunoscută, numărul de segmente supuse substituirii și numărul substituenților. Contribuțiile se determină prin calcule statistice matematice pentru fiecare segment de substituție. Cu ajutorul contribuțiilor se calculează activitatea biologică teoretică prin însumarea algebrică a contribuțiilor pozitive și negative la contribuția scheletului molecular. În acest mod se poate calcula compusul cu activitatea biologică maximă în domeniul dorit. Rezultatele obținute se compară cu rezultatele experimentale. Dacă nu s-au efectuat erori sistematice, se constată o bună corelație între rezultatele experimentale și cele calculate, ceea ce indică valoarea modelului ca metodă de prospectare. Modelul propus de Free-Wilson permite, pe baza valorii contribuțiilor substituenților, calcularea activității biologice pentru un număr mai mare de structuri decît cele sintetizate.

În cadrul prospectării cantitative, odată cu creșterea numărului de substanțe care urmează a fi studiate și a multitudinii factorilor care influențează activitatea substanțelor medicamentoase și care trebuie luați în considerare, cît și pentru analizarea acestor date complexe care întrec posibilitățile umane, a apărut necesitatea folosirii calculatoarelor electronice.

Folosirea relațiilor cantitative între structură și activitate bazată pe calcule electronice a putut reduce problema prospectării de noi medicamente la dimensiuni abordabile în practică. O altă contribuție importantă pe care o aduc calculatoarele electronice este aceea care se referă la calculul indicilor chimico-cuantici, al structurilor, calcul care a putut fi abordat numai după apariția acestora.

În cadrul I.C.C.F. s-a aplicat modelul Free-Wilson în prospectarea unor derivați de indol cu proprietăți antiinflamatorii îmbunătățite, față de indometacin. Pornind de la un număr relativ redus de compuși (9 derivați de indol sintetizați și testați farmacodinamic), metoda biologică abordată a permis precalcularea activității antiinflamatorii și a toxicității pentru un număr mare de compuși înrudiți constituțional cu compușii sintetizați inițial.

Calculele matematice efectuate pe un calculator Felix C-512 au scos în evidență posibilitatea unor activități farmacologice foarte favorabile pentru doi derivați nesintetizați anterior. Obținerea celor doi derivați prin sinteză a permis aprofundarea cercetărilor farmacodinamice, ceea ce a condus la selecționarea compusului CF 1752/6, care prezintă proprietăți antireumatice și analgezice superioare indo-

metacinului, cu care este înrudit constituțional. Cercetările farmacodinamice efectuate au condus la propunerea de introducere în terapeutică, iar Comisia medicamentului de pe lîngă Ministerul Sănătății a dat avizul de necesitate pentru terapeutica românească.

În acest mod, utilizarea metodelor cantitative matematice de prospectare a medicamentelor a condus la completarea arsenalului terapeutic românesc cu un produs original antireumatic, antiinflamator, analgezic (procedeul de obținere implică utilizarea de materii prime exclusiv indigene și de intermediari folosiți curent în fabricarea altor medicamente, fapt pentru care industrializarea noului produs va aduce și remarcabile avantaje economice).

În viitor, se va lărgi aplicarea noilor tehnici și se va încerca să se abordeze și alte căi care să permită obținerea unor rezultate mai bune și în termene cît mai scurte, care să asigure un ritm cît mai susținut de dezvoltare a industriei de medicamente românești.

Ca rod al eforturilor depuse în ultimii 10—12 ani, pot fi menționate o serie de produse originale (industrializate) sau cu perspective de industrializare), cum ar fi: Protovit (acțiune asupra celulei nervoase), Trofopar (hepatoprotector), Betagin, Calciu antihistaminic, Sulfaveridin, Racilin, Rifamicină hidrosolubilă, Nistatin MC și Nistatin ST, Colidinium, Dacigal, Alsativan, Instamixt, Sedinstant, Censamin, Eleutal, Vitaspol, Alglutol, Efortex, Defatigal, Gargodent, Agevit, Pirivin, Piravitan etc.

De asemenea, numărul substanțelor realizate a sporit mult în ultimii ani, aceasta ca urmare, pe de o parte, a orientărilor noi ale cercetătorilor noștri, și pe de altă parte colaborărilor cu institutele și catedrele din învățămîntul superior (Institutul politehnic-Iași; Institutul politehnic-București, Universitatea din Cluj-Napoca; Institutele medico-farmaceutice din Cluj-Napoca, Iași, București, Tg. Mureș), unde sînt în curs de cercetare substanțe originale cu presupusă activitate biologică din clasele derivați ai acizilor fenoxiacetici sulfamidați; peniciline cu grupe bis-beta-cloretil și naftoxiacetice în moleculă; structuri heterociclice cu acțiune specifică din clasa diazinelor și a ciclurilor condensate cu acestea; derivați ai acetazolamidei; compuși cu azot și sulf cu eventuală acțiune fiziologică; esteri ai aminoacizilor (fenilanalina) cu acid aspartic — înlocuitor al zahărului.

Pentru următorii ani, planurile institutului prevăd antamarea și a altor teme interesante pentru terapeutica românească, ca, de exemplu:

— Medicamente antiaritmice — structuri beta-blocante.

— Produse din seria fluorsteroidelor.

— Tehnologii superioare pentru biosinteza și purificarea antibioticelor (mutanți înalt productivi, parametri optimizanți, procese automatizate, noi materii prime specifice, procese noi eficiente etc.).

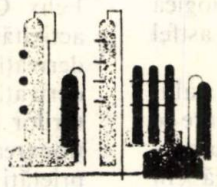
— Medicamente analgezice și antireumatice din turbă.

— Adjuvanți originali folosiți în procesele de condiționare.

— Tehnologii de structuri celulare sau de țesuturi (a) plante tropicale producătoare de alcaloizi cu acțiune citostatică; (b) plante indigene producătoare de scopolamină, vincamină.

— Extracte de principii active din glande cu secreție internă și glande cu secreție externă.

Programele de dezvoltare pentru industria de medicamente de uz uman și veterinar, pentru industria de biostimulatori și aditivi furajeri, programul de valorificare a plantelor medicinale indigene, precum și cele pentru reactivi și substanțe de înaltă puritate pentru industria electronică și electrotehnică sînt tot atîtea sarcini prioritare pentru colectivele de cercetători din Institutul de cercetări chimico-farmaceutice (București, Iași și Cluj), care vor continua să-și mobilizeze eforturile creatoare în slujba umanității și pentru o contribuție cît mai importantă la construcția socialistă și la asigurarea sănătății întregului popor.



SAVEL MATACHE
VALERIU MOMANU

Dezvoltarea producției de fibre textile în România în contextul evoluției economiei mondiale

D.C. 677.01

The forecasting correlation between the world population growth and the continuous development necessity of the textile fiber production is given. In case of our country this aspect is privately treated. From statistical and economical data interpretation resulted that the strategy and essential data of chemical fiber production remained unmodified by the raw material and power crisis. "Variation rules" of this process related to research, new capacity construction and technological development are sketched. The mathematical expression for evolution and fiber consumption estimation is given. Data correlated with various elements are transposed in diagrams, tables and mathematical pattern for long term evolution of economical phenomena. The share of fiber types within the entire textile fiber production as well as the raw material efficiency, exportation dynamics are comparatively given.

The performances of Romanian fiber industry are underlined and the conclusions are consequently drawn.

Д.К. 677.01

Приводится прогнозная корреляция между приростом населения земного шара и необходимостью непрерывного увеличения производства текстильных волокон. Этот аспект обсуждается, в частности, и применительно к нашей стране. На основе статистической и экономической интерпретации данных вытекает, что сырьевой и энергетический кризис не меняет ни стратегию, ни основные данные производства химических волокон. Обрисовывается «закон вариации» этого процесса в связи с исследовательской деятельностью, строительством новых производственных мощностей и усовершенствованием технологий. Приводится математическое выражение оценки динамики производства и потребления волокон. Коррелируя данные с различными факторами строятся диаграммы и разрабатываются выразительные таблицы, наряду с математической моделью динамики в перспективе экономических явлений. Дается сравнительно доля разных типов волокон в общем текстильном производстве, а также степень использования сырья, динамика экспорта и т.д. Подчеркиваются достижения румынской промышленности химических волокон и делаются соответствующие выводы.

Nevoia de îmbrăcăminte, alături de nevoia de hrană, este una dintre problemele „vitale" ale existenței, obținerea acesteia rămînînd în permanență printre preocupările prioritare ale tuturor colectivităților omenești. Indiferent de gradul de civilizație, organizare socială, aspirații individuale și colective, condiția primordială a desfășurării activității este ca omul să fie hrănit și îmbrăcat.

Creșterea populației globului a determinat necesitatea dezvoltării continue a producției de fibre, chimia fibrelor apărînd ca o condiție logică a dezvoltării societății omenești, calea naturală fiind nesatisfăcătoare pentru asigurarea unei corelații raționale între cele două creșteri — a populației și a producției de fibre textile.

Dezvoltarea unei producții raționale de fibre chimice trebuie să țină seama de structura tradițională a materiilor prime proprii și a celor la care se poate avea acces în mod rezonabil prin schimburi internaționale. Însă, ceea ce trebuie avut în vedere la construirea logică a actului decizional, este necesitatea, cu caracter de permanență, a creșterii producției și consumului de fibre textile.

Criza materiilor prime și a energiei nu schimbă datele de fond ale dimensionării pe termen lung a producției de fibre.

În strategiile de dezvoltare se operează mutații legate de schimbări în baza de materii prime, de accesul la noi resurse energetice, de restructurări tehnologice inerente oricărei activități omenești de proporții și pe termen lung, în care lărgirea continuă a ariei cunoașterii omului se întoarce mereu spre el însuși, modificîndu-i continuu condiția materială de existență.

Dezvoltarea producției de fibre chimice, definită de intensitatea cercetărilor tehnico-științifice, construirea unor capacități industriale și producția continuă la parametri calitativi cît mai ridicați, poate fi fundamentată științific, analizîndu-se „legea de variație" a acestui proces.

SAVEL MATACHE, director, Centrul de cercetări fibre chimice — Săvinești și VALERIU MOMANU, director general, Centrala industrială de fibre chimice — Săvinești.

Prin politica înțeleaptă a Partidului Comunist Român, România valorifică la un nivel superior resursele proprii și forța de muncă națională, realizînd în anii socialismului mutații profunde în structura „produsului național brut" (p.n.b.), una dintre cele mai importante fiind realizată de către chimie și, dintre subramurile acesteia, de fibrele chimice. Integrată în circuitul mondial de valori, România este un participant activ la schimburile internaționale, dezvoltarea noastră neputînd fi concepută în afara acestui metabolism economic activ, de valoare ridicată. Cu producția de 19,5 kg/locuitor în 1980, România se înscrie printre țările cele mai dezvoltate din lume, diferența mare realizată față de media mondială, de 6,6 kg/locuitor, atestînd posibilitatea realizării unor exporturi importante de produse textile.

Este logic, deci, ca structura producției de fibre chimice în România și evoluția capacităților de producție a acesteia să evolueze în strînsă concordanță cu evoluția mondială a producției și consumului.

Pentru determinarea unei expresii matematice care să aproximeze evoluția producției de fibre textile în decursul timpului, trebuie ținut seamă de doi factori:

— creșterea numărului populației, notată ca funcție $p(\tau)$;

— creșterea bunăstării individuale, definite de creșterea consumului specific de fibre pe locuitor, $C_s(\tau)$ (kg/loc.).

Capacitatea totală de producție a fibrelor textile într-o economie mondială echilibrată, prin schimburi de mărfuri și printr-o dezvoltare ponderată și echitabilă a tuturor zonelor geografice, evoluează în timp conform unei funcții $C_T(\tau)$ care trebuie să fie produsul dintre $p(\tau)$ și $C_s(\tau)$:

$$C_T(\tau) = p(\tau) \cdot C_s(\tau) \qquad (1)$$

Datele statistice și măsurătorile econometrice referitoare la evoluția economiei mondiale, în ultima jumătate de secol, arată că sensul de evoluție a procesului de dezvoltare a producției mondiale de fibre textile este pozitiv, în continuare avînd o creștere cu caracter monoton, conform unor legități clare, neinfluențate pe perioade mari de evenimentele istoriei, de mutațiile social-politice sau de cataclismele naturale.

Nici războaiele mondiale sau locale, nici catastrofele naturale, nici crizele de materii prime și energie nu se pot localiza foarte clar în evoluția globală a fenomenului macroeconomic la scară mondială și pe termen lung.

S-a observat o anumită „constanță" a fenomenelor, care au o anumită stabilitate în timp, neschimbîndu-și legea de variație pe intervale istorice scurte, de ordinul de mărime a existenței biologice a cîtorva generații.

Această observație permite viitorologilor să realizeze modele de prognoză a evoluției diferitelor procese legate de existența omenirii, evenimentele petrecute, datele statistice și econometrice ale anilor trecuți, prefigurînd de fapt evoluția în viitor și permițînd, cu un anumit grad de certitudine, deveploarea unor imagini ale viitorului cel mai apropiat — următoarea jumătate de secol.

Se poate spune că tot ceea ce s-a întîmplat în trecut și se întîmplă în prezent, modul în care s-au manifestat și se manifestă nevoile, cum au fost și sînt ele satisfăcute, ne permite să ne imaginăm modul în care vor fi satisfăcute acestea în viitor.

Corelațiile care au existat între factori, ponderea lor statistică în desfășurarea unor fenomene, vor exista în mare parte la nivel mondial și în viitor, legăturile și factorii de influență nedispărînd brusc, în mod catastrofic.

De asemenea, experiența omenirii arată că, în problema satisfacerii „nevoilor vitale", dependențele funcționale ce caracterizează creșterile au legități precise, care nu se modifică esențial, în perioade de timp lungi din punct de vedere istoric.

Aceste observații nu exclud apariția unor factori noi, de la o etapă la alta, dar influența acestora are un caracter statistic și provoacă mutații cu efecte compensatorii manifestării fenomenului macroeconomic mondial.

Examinînd datele statistice și econometrice din tabelul 1 și reprezentările grafice din figura 1 referitoare la secolul XX, se vede că există un nivel de manifestare a fenomenului macroeconomic aproape independent de apariția dramatică, pentru existența individuală sau chiar a unor generații întregi, a unor evenimente grave, cum au fost: războaiele mondiale, crizele economice, catastrofele naturale etc.

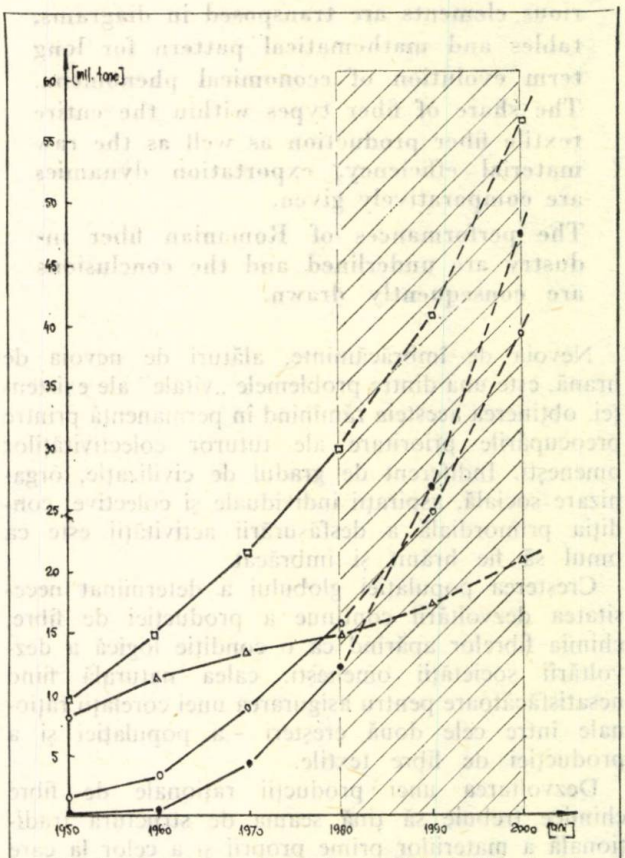


Fig. 1. Evoluția consumului mondial de fibre textile pînă în anul 2000:

Δ — fibre naturale; ○ — fibre chimice; ● — fibre sintetice; □ — total fibre textile.

Tabelul 1

EVOLUȚIA CONSUMULUI MONDIAL DE FIBRE TEXTILE

Nr. crt.	Anul	Populația globului, mil. locuitori	Fibre naturale, mil. t			Fibre chimice, mil. t			Total fibre textile, mil. t	Producția specifică, kg/locuitor				Total naturale + chimice, kg/loc.
			bumbac,	lînă,	total, I,	artificiale	sintetice	total II,		naturale,	artificiale,	sintetice	total chimice	
1	1920	1 084	4 630	1 340	5 970	15	—	15	5 985	5,5	0,01	—	0,01	5,5
2	1930	1 431	5 680	1 680	7 360	208	—	208	7 568	5,1	0,14	—	0,14	5,2
3	1940	1 858	6 770	1 900	8 670	1 117	—	1 117	9 787	4,6	0,60	—	0,60	5,2
4	1950	2 372	6 010	1 800	7 810	1 584	69	1 653	9 463	3,2	0,66	0,03	0,69	3,9
5	1951	2 429	7 750	1 840	9 590	1 828	95	1 923	11 513	3,9	0,75	0,04	0,79	4,7
6	1952	2 486	7 750	1 970	9 720	1 624	120	1 744	11 464	3,9	0,65	0,04	0,70	4,6
7	1953	2 544	7 700	1 970	9 670	1 893	151	2 044	11 714	3,8	0,74	0,06	0,80	4,6
8	1954	2 604	7 830	1 990	9 820	2 044	188	2 232	12 052	3,7	0,78	0,07	0,85	4,6
9	1955	2 664	7 930	2 030	9 960	2 250	256	2 506	12 466	3,7	0,84	0,09	0,94	4,6
10	1957	2 787	8 144	—	8 144	2 466	410	2 876	11 020	2,9	0,88	0,14	1,03	4,6
11	1958	2 850	9 047	—	9 047	2 264	423	2 687	11 734	3,1	0,79	0,14	0,94	4,1
12	1960	2 979	10 290	1 436	11 726	2 600	700	3 300	15 026	3,9	0,87	0,23	1,10	5,0
13	1963	3 180	10 610	1 517	12 127	—	—	—	12 127	3,8	—	—	—	3,8
14	1965	3 318	10 900	—	10 900	3 370	2 020	5 390	16 290	3,2	1,01	0,60	1,62	4,9
15	1964	3 248	10 900	1 530	12 430	3 270	1 695	4 965	17 395	3,8	1,00	0,52	1,52	5,3
16	1970	3 680	11 800	1 600	13 400	3 500	4 900	8 400	21 800	3,6	0,95	1,33	2,28	5,9
17	1975	4 065	11 900	1 700	13 600	3 700	6 500	10 200	23 800	3,3	0,91	1,59	2,50	5,8
18	1980	4 472	12 500	1 800	14 300	3 700	12 000	15 700	30 000	3,1	0,82	2,68	3,51	6,7

Aceasta permite elaborarea unor modele matematice care să descrie cu un anumit grad de precizie evoluția viitoare a unor fenomene economice.

Cunoscîndu-se evoluția populației globului în ultimile trei secole, s-au calculat seturile de valori (τ, ln P), unde τ reprezintă timpul în ani, iar P — populația globului. Aceste seturi de valori au fost prelucrate statistic pe un calculator tip Hewlett — Packard model *HP* 30 A, cu ajutorul unui program de regresie polinomială. Cu un coeficient de corelație de 0,9979 s-a găsit o formulă aproximativă a populației globului pentru fiecare an, de forma:

$$P = 10^{-3} \cdot e^{(-353{,}12 + 0{,}346 \cdot \tau - 8{,}279 \times 10^{5} \cdot \tau^2)} \quad (2)$$

unde τ este timpul în ani, iar P — populația în miliarde de locuitori.

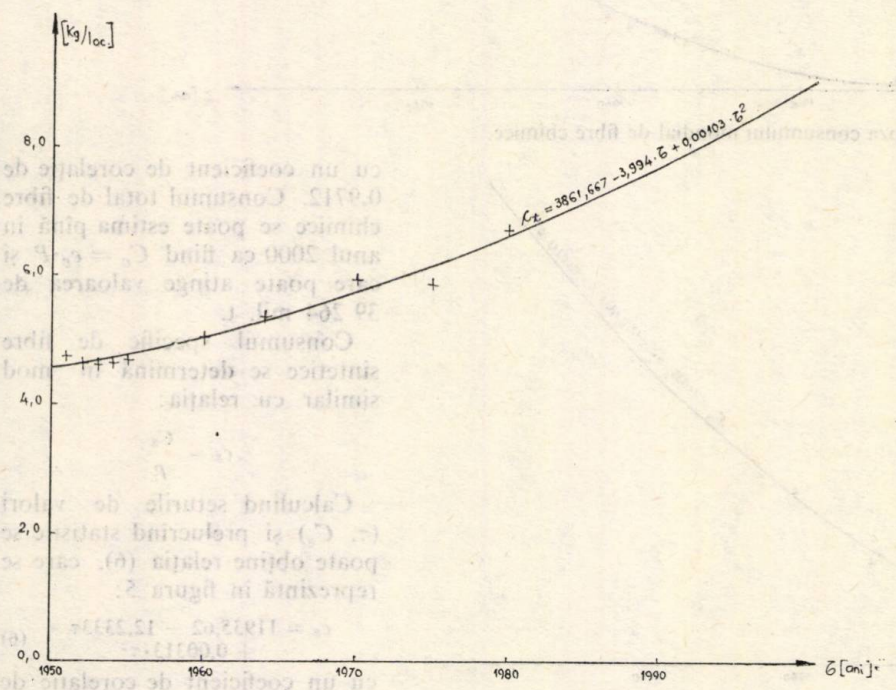


Fig. 2. Prognoza consumului mondial de fibre textile în perioada 1950—2000.

Curba se poate extrapola pînă la anul 2000, cînd populația globului se estimează a fi aproximativ de 6,282 mrd. locuitori.

Cunoscîndu-se consumul total de fibre textile C_t (mil. t) pe o perioadă de 10 ani, începînd cu anul 1950, se calculează consumul specific:

$$c_t = \frac{C_t}{P}$$

Se calculează setul de valori (τ, c_t) și prelucrîndu-se statistic se obține relația (3), reprezentată în figura 2:

$$c_t = 3861{,}667 - 3{,}994 \cdot \tau + 0{,}00103\tau^2 \quad (3)$$

cu un coeficient de corelație de 0,9627. Curba se poate extrapola pînă în anul 2000.

Cu ajutorul relației (3) se estimează consumul total de fibre textile pînă în anul 2000, cînd ar putea fi:

$$C_t = c_t \cdot P$$

$$C_t = 9{,}03 \cdot 6{,}282 \cdot 10^3 = 56\,721 \text{ mil. t}$$

Consumul specific c_n (kg/loc.) de fibre naturale se determină cu relația:

$$c_n = \frac{C_n}{P}$$

unde C_n este consumul total de fibre naturale cunoscut pentru o perioadă de 14 ani. Prin calculul seturilor de valori (τ, C_n) se determină prin regresie polinomială expresia (4), care se reprezintă în figura 3:

$$c_n = 1596{,}684 - 1{,}596 \cdot \tau + 3{,}994 \cdot 10^{-4}\tau^2 \quad (4)$$

cu un coeficient de corelație de 0,9464.

Pînă în anul 2000 se poate calcula producția de fibre naturale $C_n = c_n \cdot P$, care în anul 2000 va avea valoarea de 20 100 mil. t.

Fig. 3. Prognoza consumului mondial de fibre naturale în perioada 1950—2000

Consumul specific c_c (kg/loc.) de fibre chimice se determină cu relația:

$$c_c = \frac{C_c}{P}$$

unde C_c este consumul total de fibre chimice cunoscut pentru o perioadă de 16 ani.

Prin regresie polinomială se determină prin calculul seturilor de valori (τ, C_c) relația (5), reprezentată în figura 4:

$$c_c = 4503{,}485 - 4{,}67\tau + 1{,}21 \cdot 10^{-3}\tau^2 \quad (5)$$

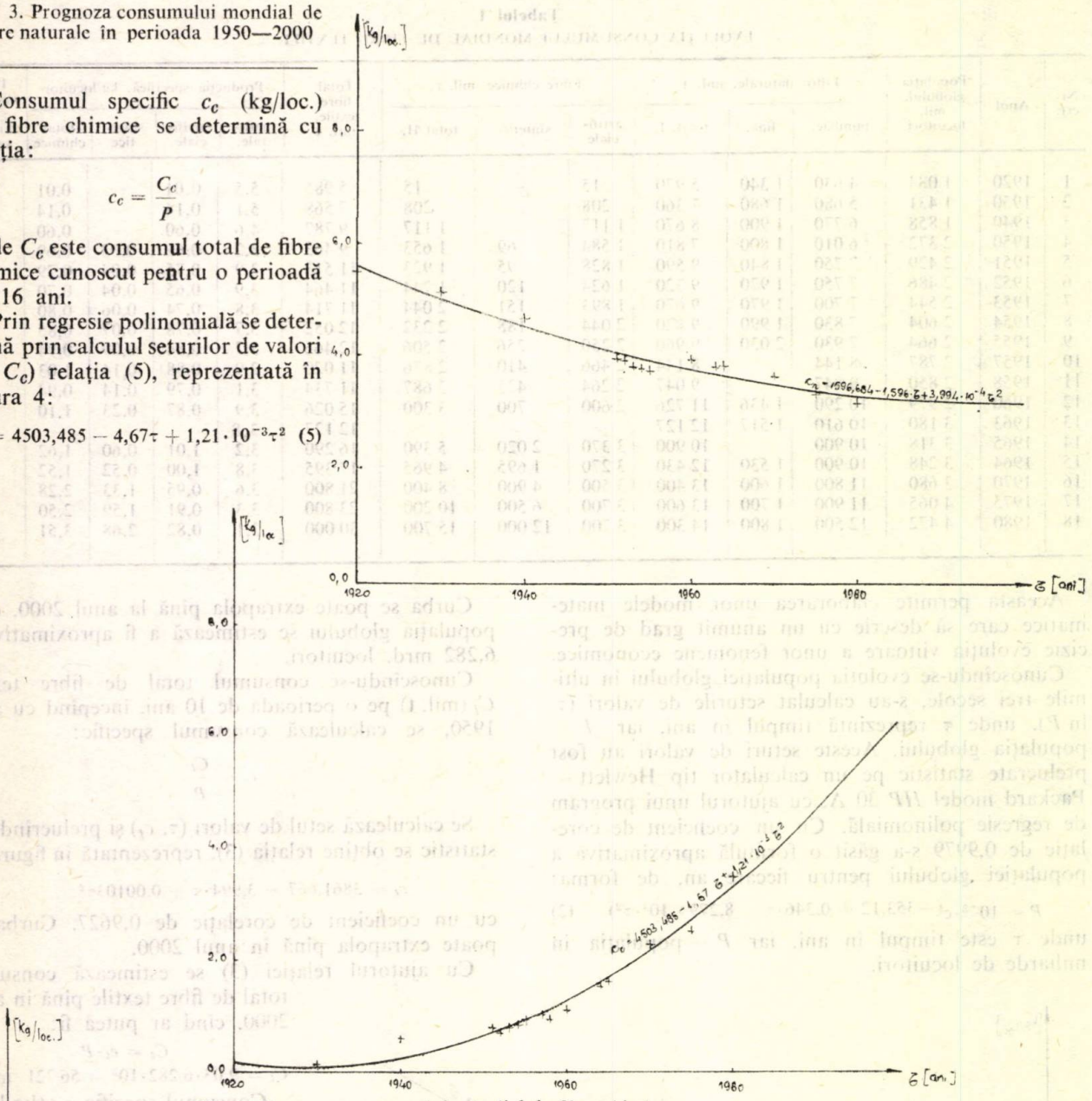


Fig. 4. Prognoza consumului mondial de fibre chimice.

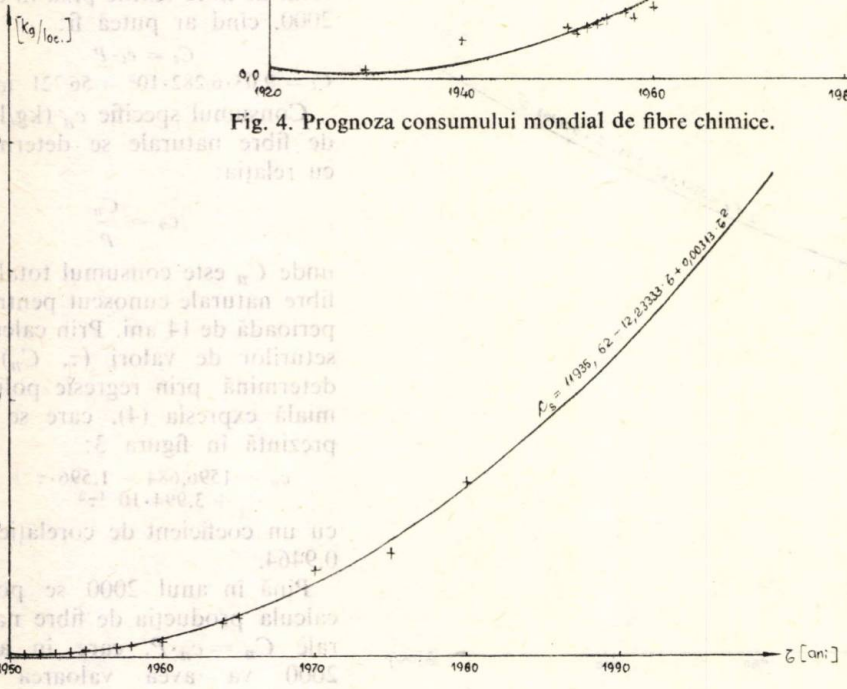


Fig. 5. Prognoza consumului mondial de fibre sintetice.

cu un coeficient de corelație de 0,9712. Consumul total de fibre chimice se poate estima pînă în anul 2000 ca fiind $C_c = c_c \cdot P$ și care poate atinge valoarea de 39 264 mil. t.

Consumul specific de fibre sintetice se determină în mod similar cu relația:

$$c_s = \frac{C_s}{P}$$

Calculînd seturile de valori (τ, C_s) și prelucrînd statistic se poate obține relația (6), care se reprezintă în figura 5:

$$c_s = 11935{,}62 - 12{,}2333\tau + 0{,}00313 \cdot \tau^2 \quad (6)$$

cu un coeficient de corelație de 0,9879.

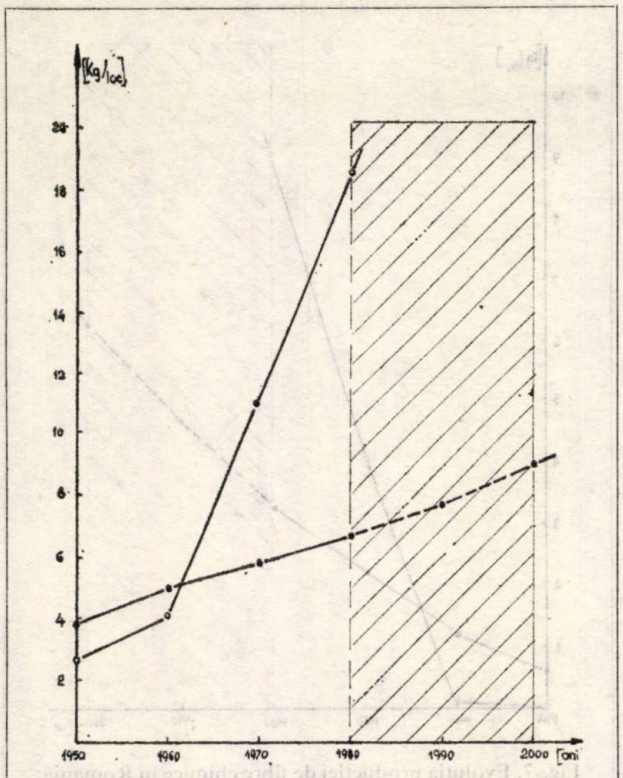


Fig. 6. Evoluția producției totale de fibre textile în România:
● — consumul mondial; O — producția României.

Consumul total de fibre se calculează cu formula:

$$C_s = c_s \cdot P \text{ (mil. t)}$$

Valorile obținute cu ajutorul relațiilor (3), (4), (5) și (6) sînt centralizate în tabelul 2.

Modelul de „tendință" obținut prezintă o imagine posibilă a evoluției producției mondiale de fibre textile.

În ceea ce privește schimbarea raportului între producția de fibre naturale și fibre chimice, acest fenomen este determinat de evoluția naturală a omenirii și a gradului ei de civilizație.

Privite la început ca un surogat al fibrelor naturale, firele și fibrele chimice — artificiale și sintetice — și-au afirmat calități proprii absolute, depășind din multe puncte de vedere fibrele naturale.

De altfel, posibilitățile limitate de condițiile geoclimatice și de creștere cu viteze relativ mici proprie lumii vii a animalelor și plantelor, care asigură materiile prime industriei de fibre textile, determină nu numai viteza de creștere a producției de fibre naturale, ci și pe cea a fibrelor artificiale din cadrul grupei de fibre chimice.

Fibrele sintetice, avînd un consum mai mic de manoperă, beneficiind de o producție mecanizată și automatizată, costuri mai scăzute, valori de întrebuințare mai mari * și investiții specifice mai mici, au depășit ca ritm de creștere producția de fibre naturale.

Apărute din necesitatea acoperirii nevoilor de îmbrăcăminte ale omenirii, dificilă de satisfăcut prin producția de fibre naturale, fibrele sintetice definesc una dintre caracteristicile vieții moderne.

România, înscriindu-se în circuitul internațional de valori și avînd o evoluție sănătoasă în consens cu evoluția fenomenului macroeconomic la nivel mondial, realizează o creștere continuă a producției de fibre textile, dezvoltînd în ritmuri înalte fabricația fibrelor chimice.

Evoluția curbelor care caracterizează producția națională și mondială de fibre textile din figurile 6, 7 și 8 demonstrează dezvoltarea gradului de civilizație și de confort în România în ultimele două decenii, precum și creșterea disponibilităților de export românești.

S-au pus bazele unei intense activități de cercetare și de formare de specialiști. Printr-un ritm susținut de investiții și adăugînd unitățile industriale noi de la Roman, Corabia, Suceava, chimia românească a ajuns să poată produce în 1980 peste 180 000 t/an fibre chimice.

Încă în cincinalul 1975—1980, România producea peste 170 000 t/an fibre chimice, cu o sortimentație diversă, tipurile de bază ale producției românești de fibre chimice fiind:

	t/an
— fire și fibre artificiale	65 000
— fire și fibre sintetice	104 000
din care:	
— poliamidice	19 600
— poliacrilice	37 750
— poliesterice	48 000
— polipropilenice	1 000

* O tonă de fibre sintetice poate înlocui 2—4 t fibre naturale.

Tabelul 2

PROGNOZA CONSUMULUI MONDIAL DE FIBRE TEXTILE PÎNĂ ÎN ANUL 2000

Anul	Populația globului, mil. locuitori	Fibre sintetice		Fibre chimice		Fibre naturale		Total fibre textile	
		mil. t	kg/locuitor	mil. t	kg/locuitor	mil. t	kg/locuitor	mil. t	kg/locuitor
1985	4 899	17 489	3,57	19 256	3,93	15 953	3,257	34 986	7,142
1990	5 344	25 207	4,714	24 816	4,643	17 196	3,218	41 254	7,719
1995	5 806	34 952	6,02	31 449	5,417	18 572	3,199	48 472	8,349
2000	6 282	47 115	7,5	39 262	6,25	20 100	3,199	56 721	9,029

Tabelul 3

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE FIBRE TEXTILE ÎN ROMÂNIA

Nr. crt.	Anul	Populația României, mil. locuitori	Fibre naturale			Fibre chimice			Producția specifică, kg/locuitor									
			bumbac, mii t	lînă, mii t	total I, mii t	artificiale, mii t	sintetice, mii t	total II, mii, t	Total fibre textile, mii t	fibre naturale		fibre chimice				Total, kg/locuitor		
												artificiale		sintetice				
										România	mondială	România	mondială	România	mondială	România	mondial
1	1950	16,2	29	12,8	41,8	1,701	—	1,701	43,501	2,5	3,3	0,105	0,66	—	0,02	7,605	3,9
2	1960	18,4	52	19,3	71,3	2,976	0,9	3,876	75,176	3,8	3,9	0,161	0,87	0,04	0,23	4,001	5,0
3	1965	19,0	78	24,7	102,2	17,690	3,3	20,990	123,190	5,3	3,2	0,931	1,00	0,17	0,60	6,401	5,9
4	1966	19,1	80	26,2	106,2	28,819	5,5	34,319	140,519	5,5	—	1,510	—	0,28	—	7,290	5,5
5	1967	19,2	89	28,3	117,3	39,358	8,0	47,358	164,658	6,1	—	2,050	—	0,41	—	8,560	5,6
6	1968	19,7	93	30,8	123,8	44,107	9,5	53,507	177,307	6,2	—	2,240	—	0,48	—	8,910	5,7
7	1969	20,0	102	32,2	134,2	39,043	17,4	56,443	190,643	6,7	—	1,952	—	0,87	—	9,522	5,7
8	1970	20,2	109	35,7	144,7	47,103	29,5	76,603	221,303	7,1	3,6	2,330	0,95	1,45	1,33	10,880	5,9
9	1975	21,2	145	50,7	195,7	63,188	96,5	159,688	355,388	9,2	3,3	2,980	0,91	4,50	1,59	16,680	5,8
10	1980	22,2	183	74,2	257,2	58,538	120,4	178,938	436,138	11,5	3,2	2,640	0,82	5,40	2,68	19,540	6,7
11	1985	23,2	203	94,2	297,2	151,200	169,6	320,800	618,000	12,7	—	6,510	—	7,29	—	26,500	6,4

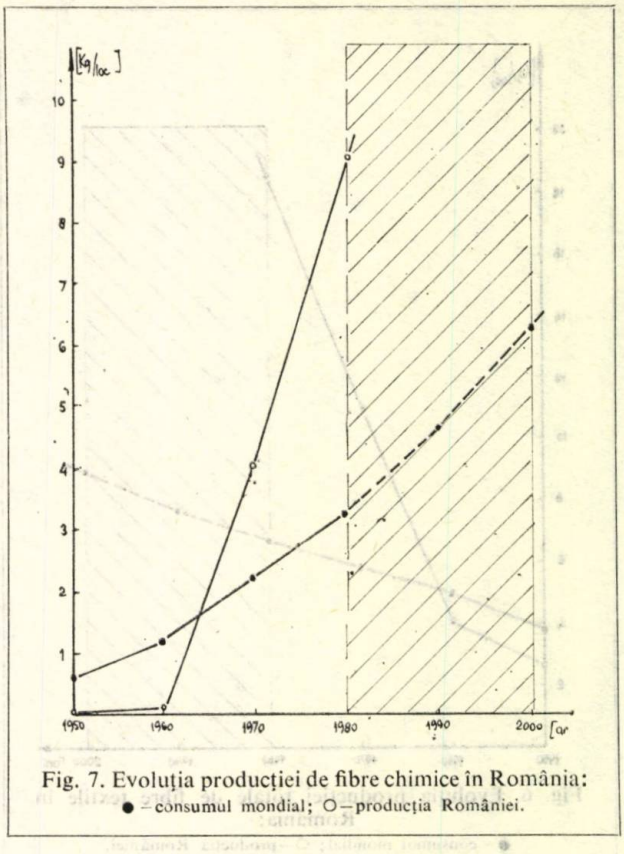


Fig. 7. Evoluția producției de fibre chimice în România: ● = consumul mondial; O = producția României.

În acest fel, în România se produc aproape toate tipurile importante de fire și fibre sintetice care se pot fabrica în prezent, situîndu-se ca producție specifică la nivelul țărilor celor mai avansate tehnologic din lume (tabelul 3).

Producția românească de fire și fibre prezintă o mare diversitate sortimentală, realizîndu-se fire textile filamentare, fire texturate, fibre tip bumbac și tip lînă, fire tehnice și fire cord pentru anvelope, fire pentru covoare etc.

Fibrele acrilice realizate la Săvinești după o tehnologie unică în lume au caracteristici deosebite de prelucrare și de purtabilitate, ceea ce le conferă o mare competitivitate la export.

Dezvoltînd procedee tehnologice moderne și intensificînd activitatea de cercetare proprie, Centrala industrială de fire chimice Săvinești a realizat indici tehnico-economici de mare eficiență, transformînd materiile prime în produse cu valori ridicate.

În tabelul 4 se dau date referitoare la creșterea gradului de valorificare, în unitățile Centralei industriale de fibre chimice, a materiilor prime utilizate în producția de fire, exprimat ca raportul între valoarea produsului obținut și valoarea materiei prime utilizate.

Ca urmare a acestor performanțe, exportul de fibre chimice românești a crescut în ultimul deceniu de peste 29 de ori, România livrînd produse în peste 30 de țări. Acest lucru a fost posibil datorită realizării unei calități înalte a producției și a unei game sortimentale variate (tabelul 5).

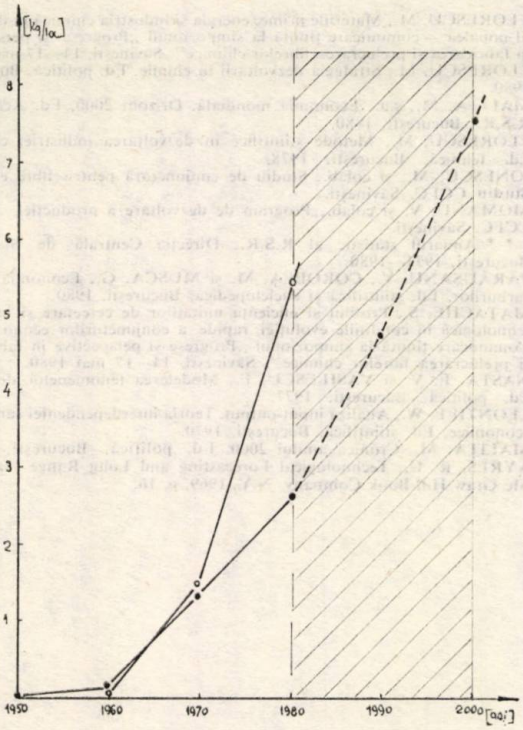


Fig. 8. Evoluţia producţiei de fibre sintetice în România:
● – consumul mondial; ○ – producţia României.

Tabelul 4

GRADUL DE VALORIFICARE A MATERIILOR PRIME REALIZAT ÎN UNITĂŢILE CENTRALEI INDUSTRIALE DE FIBRE CHIMICE*

Denumirea produsului	Grad de valorificare, ori
Ţiţei	1
– fenol	10
– dimetiltereftalat	17,6
– acrilonitril	18,0
– fire poliesterice	60–90
Etilenă	1
– polietilenă	2,7
– oxid de etilenă	2,5
– etilenglicol	2,9
Propilenă	1
– acrilonitril	3,6
– fibră melana	18,0
– confecţii din fibră melana	165,0
Benzen	1
– caprolactamă	7,0
– fibre relon	16,2
– fire relon	24,0
Paraxilen	1
– dimetiltereftalat	3,4
– fibre poliesterice	13,2

* La nivelul anului 1980.

Performanţele tehnice ale instalaţiilor producătoare de fire şi fibre chimice au crescut continuu,

Tabelul 5

DINAMICA EXPORTULUI CENTRALEI INDUSTRIALE DE FIBRE CHIMICE ÎN ANII 1975 ŞI 1980*
(raport la producţia anului 1980)

Nr. crt.	Denumire produs	Cantitatea exportată, %	
		1975	1980
1	PNA	23,20	31,91
2	Fibră Relon	18,89	15,03
3	Fire textile Relon	4,92	12,32
4	Fir tehnic Relon	15,65	5,31
5	Fir covor Relon	–	14,01
6	Fibre PES	23,05	10,65
7	Fir textil PES	6,79	2,95
8	Fir tehnic PES	8,29	1,59
9	Celofibră	2,12	2,75
10	Fir tehnic şi reţea viscoză	1,22	19,74

* La aceste valori se adaugă exportul indirect realizat prin unităţile MIU.

specialişti din unităţile de cercetare şi producţie realizînd procese şi echipamente tehnologice cu costuri diminuate, reţete de fabricaţie îmbunătăţite, sortimente noi, procedee de recuperare specifice pentru produsele secundare.

Se aplică pe scară largă tehnica de prelucrare automată a datelor şi s-au elaborat modele matematice care au permis optimizarea unor fabricaţii, precum şi ridicarea continuă a eficacităţii economice a instalaţiilor.

Se pregăteşte introducerea unor tehnologii noi de fabricaţie, utilizînd polimeri noi încă neutilizaţi în România pentru producerea fibrelor, cum ar fi: alcool polivinilic, policarbonaţi, poliamide aromatice, poliuretani etc.

Producţia de fire şi fibre sintetice bazată pe polimerii tradiţionali: poliacrilonitril, poliamidă-6, poliester, polipropilenă, va fi perfecţionată prin realizarea unor modificări ale polimerilor de bază prin compoundare sau copolimerizare, urmărindu-se obţinerea unor proprietăţi noi, superioare celor avute în prezent. În acest sens se urmăresc: creşterea higroscopicităţii, îmbunătăţirea vopsirii, reducerea încărcării electrostatice, îmbunătăţirea tuşeului, reducerea inflamabilităţii, mărirea gradului de alb, creşterea stabilităţii la tratamente umidotermice, mărirea luciului etc.

Prin utilizarea unor tehnici speciale de filare se vor obţine fire cu efecte speciale, cum ar fi firele poliesterice cu secţiune triunghiulară care vor înlocui mătasea naturală, firele poliamidice profilate, fibrele complexe cu miez poliesteric şi înveliş poliamidic.

Toate aceste proprietăţi se vor obţine diferenţiat, în funcţie de destinaţia produsului fabricat, şi vor contribui la o purtabilitate uşoară şi la mărirea durabilităţii.

În acest mod creşte gradul de confort şi totodată se limitează valorile consumului individual, căpătîndu-se o semnificaţie fizică pentru aplatizarea

curbei de consum specific de fibre textile, aceasta tinzînd către o valoare-limită, determinată de „saturarea" nevoilor biologice și de bunăstare rațională.

Din examinarea datelor și din prezentarea succintă a preocupărilor specialiștilor din industria de fibre chimice, rezultă că România are în următorii ani posibilități mari de realizare a unui export eficient de produse textile, cererea potențială de fibre chimice și produse realizate pe baza acestora fiind evidențiată pentru o perioadă istorică mare.

Nu depinde decît de noi, de îndemînarea noastră în a fabrica produse cît mai variate, de calitate superioară și de știința noastră de a crea acele punți comerciale durabile pentru a putea transforma în realitate o posibilitate generoasă prin concepție și mod de realizare.

Bibliografie

1. FLORESCU, M., Materiile prime, energia și industria chimică în deceniul al nouălea — comunicare ținută la simpozionul „Progrese și perspective în fabricarea și prelucrarea fibrelor chimice" Săvinești, 14—17 mai 1980.
2. FLORESCU, M., Strategia dezvoltării în chimie, Ed. politică, București, 1980.
3. MALIȚA, M., ș.a., Economia mondială. Orizont 2000, Ed. Academiei R.S.R., București, 1980.
4. FLORESCU, M., Metode științifice în dezvoltarea industriei chimice, Ed. tehnică, București, 1978.
5. IONESCU, M., și colab., Studiu de conjunctură pentru fibre chimice. Studiu CCFC, Săvinești.
6. MOMANU, V. și colab., Program de dezvoltare a producției, Studiu CCFC, Săvinești.
7. * * * Anuarul statistic al R.S.R., Direcția Centrală de Statistică, București, 1971—1980.
8. PĂRĂUȘANU, V., COROBEA, M. și MUSCA, G., Economia hidrocarburilor, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1980.
9. MATACHE, S., Profilul și eficiența unităților de cercetare și inginerie tehnologică în condițiile evoluției rapide a conjuncturilor economice — Comunicare ținută la simpozionul „Progrese și perspective în fabricarea și prelucrarea fibrelor chimice", Săvinești, 14—17 mai 1980.
10. NASTA, E. V. și VASILESCU, F., Modelarea fenomenelor de piață, Ed. politică, București, 1977.
11. LEONTIEF, W., Analiza input-output. Teoria interdependenței ramurilor economice, Ed. științifică, București, 1970.
12. MALIȚA, M., Cronica anului 2000, Ed. politică, București, 1978.
13. AYRES, R. U., Technological Forecasting and Long Range Planning. Mc Graw Hill Book Company, N.Y. 1969, p. 16.

* * *

recenzii

TH. G. SPIRO, și W. M. STIGLIANI: Environmental Science in Perspective. **Știința mediului ambiant în perspectivă.** Ed. State University of New York Press, Albany, 1980, 236 pag.

Autorii descriu mediul ambiant prin examinarea ciclurilor naturale și a perturbărilor acestora datorate activităților umane. Ei prezintă date referitoare la relațiile care determină fenomenele naturale și compoziția chimică a naturii, insistînd totodată și asupra problemelor de ecologie, sociale, politice și economice.
Cartea cuprinde capitolele:
I—Energia, II — Atmosfera, III — Hidrosfera și IV — Biosfera.
În capitolul I se face o trecere în revistă a surselor existente și a potențialelor disponibile. Aceste categorii cuprind toate depozitele de combustibili fosili (petrol, gaze naturale, cărbune), energia geotermală și energia nucleară a cărei dezvoltare pe scară largă poate ridica totuși probleme, datorită posibilităților de utilizare a acesteia în scopuri distructive.
În continuare, sînt prezentate noi surse de energie cu posibilități de valorificare. O alternativă a exploatării combustibililor fosili și nucleari o constituie exploatarea surselor de energie ce provin direct sau indirect de la soare (energia solară, energia eoliană, energia solară stocată în oceane ca gradienți termici între stratul cald de la suprafață și straturile reci din adîncime). Există însă un inconvenient major legat de natura intermitentă a sursei de energie. Se studiază la ora actuală posibilitățile de stocare a energiei.
În grupa surselor noi de energie sînt incluse și reziduurile organice, care prin convertirea lor în combustibil ar rezolva și problema legată de poluarea mediului cu aceste deșeuri.
Capitolul II este consacrat studiului atmosferei și a efectelor nedorite ale poluării acesteia cu bioxid de sulf, monoxid de carbon, oxizi de azot, hidrocarburi nearse etc.
Aerul nu este un mediu inert, pentru poluanți; acțiunea sa chimică este conferită de prezența oxigenului liber, la care se adaugă umiditatea din atmosferă și radiațiile solare.
De exemplu, oxizii de azot și combinațiile organice de tipul fluor, clor, metani, prin acțiunea lor duc la distrugerea stratului protector de ozon, avînd ca efect creșterea globală a fluxului de radiații UV (deci apariția unei poluări radiante) cu efecte sterilizante asupra organismelor inferioare și efecte cancerigene.
Capitolul III prezintă hidrosfera și problemele legate de poluarea apelor riurilor, lacurilor, oceanelor care poate produce perturbări la nivelul echilibrelor biologice. Avînd în vedere necesarul crescînd de apă raportat la resursele existente, se impune recircularea apelor, bineînțeles după tratarea acestora în vederea epurării. Metodele de epurare a apelor menajere și reziduale sînt prezentate separat. Pentru apele menajere, cu încărcare organică netoxică este indicată o metodă de epurare în trei trepte: tratare fizico-chimică, epurare biologică, tratare chimică sau biologică.
Pentru purificarea apelor reziduale industriale de substanțe nebiodegradabile este prezentată ca metodă de epurare filtrarea pe cărbune activ, pe rășini sintetice de tipul divinilbenzen, sau pe rășini schimbătoare de ioni. De asemenea sînt menționate ca tehnici de tratare a apelor reziduale osmoza inversă și electrodializa.
Deși procedeul de îndepărtare a substanțelor toxice din apă este costisitor, multe dintre substanțe pot fi recuperate și recirculate în diverse procese.
Ultimul capitol al cărții se ocupă cu studiul biosferei. Se prezintă diverse aspecte ale lumii biologice și ale proceselor biologice. În cadrul acestora se subliniază importanța deosebită a celor două mari cicluri: ciclul azotului și al carbonului.
Și în acest capitol sînt prezentate influențele negative ale poluanților de tipul pesticidelor și ionilor metalici (plumb, mercur, cadmiu) asupra mediului înconjurător.
Lucrarea conține o anexă cu unități de măsură pentru energie și un index alfabetic.

C. CRAIU

LIVIU ONICIU

Surse electrochimice de energie. Pile de combustie

D.C. 620.97: 621.35

The article is a review of the main achievements in the electrochemical energy conversion with reference to original contributions and includes comments on the future development of various electrochemical energy conversion devices.

Д.К. 620.97: 621.35

В статье дается обзор наиболее важных достижений в области электрохимического превращения энергии, ссылаясь на оригинальный, собственный вклад, и комментируются перспективы различных электрохимических конвертизоров энергии.

În prezent trei probleme corelate între ele confruntă omenirea: nesatisfacerea cererii de energie, epuizarea combustibililor fosili şi poluarea masivă a mediului ambiant; acestea se grefează pe un fond demografic exploziv. Această realitate obligă oamenii de ştiinţă şi tehnicienii la regîndirea actualelor filiere tehnologice, inclusiv a celor producătoare de energie. La elaborarea noilor tehnologii trebuie să se aibă în vedere o mai mare eficienţă, soluţii mai puţin sau deloc poluante şi alternative capabile să introducă în circuitul economic noi materii prime, altele decît combustibilii fosili.

Una din direcţiile alternative de producere a energiei o constituie conversia electrochimică, filieră directă şi, deci, eficientă, nepoluantă şi silenţioasă, de transformare a energiei chimice, conţinută într-o mare varietate de substanţe, în energie electrică. Aceasta din urmă este cea mai avantajoasă formă de energie utilă, şi, deci, producerii ei i se acordă o atenţie specială. Se cunosc mai multe sisteme galvanice în care se poate rezolva conversia electrochimică a energiei, şi anume pile primare şi secundare, convenţionale şi neconvenţionale, precum şi pilele de combustie, caracterizate prin alimentare continuă în specii reactive la cei doi electrozi.

În această lucrare vor fi prezentate pilele de combustie.

Pile de combustie

Cea dintîi utilizare practică a pilelor de combustie este legată de misiunile spaţiale Gemini şi Apollo. Ca reactanţi se utilizau hidrogenul şi oxigenul, în stare pură, înmagazinaţi în vase sferice, izolate cu vid, la o temperatură uşor superioară celei critice şi la o presiune moderată. Prototipul pentru misiunea Gemini, elaborat la General Electric şi avînd autori pe Liebhafsky, Cairns şi Russel, se baza pe utilizarea unui electrolit solid (membrană schimbătoare de ioni), care avea, pe vremea aceea, o viaţă scurtă, iar temperatura de funcţionare era mult sub 100°C, ceea ce impunea utilizarea unor cantităţi apreciabile de electrocatalizori scumpi, din metale nobile. Sursa de putere pentru programul Apollo, elaborată la Pratt Whitney Aircraft, de Morill, Ching, Gillis, Plauche ş.a., avea la bază cercetările lui Bacon efectuate la Universitatea din Cambridge (1946—56) [1]. În această variantă se utilizau electrozi din pulbere de nichel sinterizată (combustibil) şi pulbere de nichel sinterizată, dopată cu oxid de nichel, ce conţinea şi litiu (comburant). O soluţie apoasă de KOH 75—85% era electrolitul, iar temperatura de lucru urca pînă la 260°C. Consumul specific era de 0,36 kg amestec $H_2 + O_2$ pentru 1 kWh generat. Acelaşi gen de pilă de combustie s-a utilizat şi în misiunile Skylab şi Apollo-Soiuz.

Perfecţionările aduse permanent pilelor de combustie, după consacrarea lor în domeniul spaţial şi criza mondială a energiei, au făcut să crească importanţa acestor convertizoare, să se înmulţească centrele de cercetare a lor şi să se dezvolte cele existente. S-a acumulat o mare cantitate de cunoştinţe fundamentale, soldate cu elaborarea unor soluţii mult mai avantajoase decît cele de debut, menite să conducă în final la ieftinirea energiei electrice produse pe această cale.

Astfel, platina sau aliajele platinice au putut fi înlocuite cu alte materiale mai ieftine şi avînd activitate electrocatalitică apropiată de a platinei, mai ales în medii acide, iar la unii combustibili (H_2, N_2H_4) chiar şi în medii alcaline (tabelul 1 [2]). S-a menţionat şi unul dintre compuşii mai noi, complexul CoTAA/Co (II)-dihidrodibenzotetraazaanulena/, asemănător complecşilor de Fe/Co ftalocianină utilizaţi la reducerea oxigenului [3] sau la oxidarea unor combustibili.

LIVIU ONICIU, profesor, Universitatea „Babeş Bolyai" — Cluj-Napoca.

Tabelul 1

CIȚIVA ELECTROCATALIZATORI UTILIZAȚI ÎN PILE DE COMBUSTIE

Combustibil / comburant	Electrolit			
	alcalin		acid	
	activitate electrocatalitică			
	mare	mică	mare	mică
H_2	Pt, Ni	Co, WC	Pt, WC, CoP_3	MoS_2, WS_2
N_2H_4	Pt, Pd, Ni, aliaje de Ni	—	Pt, CoTAA *	WC
$HC(C_3H_8)$	Pt, aliaje de Pt	—	Pt, aliaje de Pt	—
CO	Pt, WC	—	Pt, WS_2	WC, CoTAA
MeOH	Pt, aliaje de Pt, Pd, aliaje de Pd	—	Pt, aliaje Pt	—
Formaldehidă	Pt, Pd și aliaje Pd	—	Pt, WC	CoTAA, CoPS
Acid formic	Pt, aliaje de Pt Pd, și aliaje de Pd	—	Pt, CoTAA	WC, WS_2
O_2	Pt, Ag, C_{activ}	—	Pt, CoTAA	C_{activ}

* TAA = dihidrodibenzotetraazaanulena

Tabelul 2

CARACTERISTICI ȘI PERFORMANȚE ALE UNOR PILE DE COMBUSTIE REALIZATE DE COLECTIVUL NOSTRU* ÎN COMPARAȚIE CU PILE SIMILARE, ELABORATE DE ALȚI AUTORI

Pila	Electrolit / Combustibil	Electrocatalizatorul		Temp. de funcționare °C	Tensiunea la borne, V	i maxim, mA/cm²	Puterea maximă specif. mW/cm²	Citat bibl.
		anodul	catodul					
Metanol—oxigen	KOH 6 M / CH_3OH 6 M	Pt—Pd	Ag	60	0,4	57	23	[19]
	KOH 6 M / CH_3OH 2,5 M	Pt—Pd	Ag/C	25	0,485	46	22,26	[*]
Hidrazină—oxigen	KOH 7 N / N_2H_4 0,5 M	Pd	C	40	0,55	100	15,0	[20]
	KOH 6 N / N_2H_4 5 %	NiB_z	Ag/C	25	0,658	60	39,49	[*]
Hidrazină—apă oxigenată	NaOH 30% N_2H_4 5% / NaOH 30% H_2O_2 1%	Co	Ag	60	1	600	125	[21]
	KOH 1,5N, N_2H_4 3% / KOH 1,5 N, H_2O_2 0,2%	Ni	Ag	60	1	200	60	[*]
Formiat—oxigen	KOH 5 M / HCOO 5 M	Pt—Pd	Ag/C	50	0,65	0,65	42,25	[22]
	KOH 5 M / HCOO 5 M	Pt-Pd	Ag/C	25	0,55	58,33	32,1	[*]
Amalgam—oxigen	NaOH 5 M / $NaHg_z$ 0,5%	—	Ag/C	25	—	—	150	[23]
	NaOH 6 M / $NaHg_x$ 0,5%	—	Ag/C	25	1,1	150	165	[24]

* Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia, 26, nr. 2, 1981, p. 9.

Dintre combustibilii enumeraţi în tabel, hidrazinei îi revine locul de frunte, fiind uşor oxidabilă pe metale tranziţionale, neplatinice. Platina sau alte metale nobile (Pd) au servit pentru scopuri fundamentale, vizînd elucidarea mecanismului de reacţie [4—6]. Contrar aşteptărilor, activitatea electrocatalitică a nichelului se diminuează mult, pînă la anulare, după cîteva sute de ore [1]; explicaţia ar consta în interacţiunea extrem de puternică dintre metal şi perechile neparticipante de electroni din molecula de hidrazină [7]. Reţine atenţia performanţa de vîrf înregistrată de Warszawsky şi Verger [8], cu o densitate de putere de 1 kW/dm^3 sau 6 kg/kW.

Reactivitatea hidrazinei este urmată de cea a hidrogenului, şi în ceea ce priveşte hidrogenul trebuie menţionat că pilele de combustie H_2/O_2 au cea mai lungă istorie şi cea mai bogată tradiţie ştiinţifică şi tehnologică. Principalul obstacol în calea răspîndirii largi în sisteme mobile îl constituie lipsa unei soluţii adecvate de stocare a hidrogenului, disponibil deocamdată, presurizat în cilindri de oţel sau lichefiat, în sisteme criogene voluminoase şi costisitoare. Stocarea sub formă de hidrură metalică ar fi cea mai elegantă şi comodă cale, şi cercetările în acest sens sînt promiţătoare. Se mai recurge şi la purtători de hidrogen (NH_3) uşor coercibili, capabili să genereze H_2 prin cracare catalitică.

Un program vast, consacrat elaborării unor pile de combustie, capabile să aducă economii însemnate de petrol, este în curs de desfăşurare în S.U.A. [2].

Se prevăd două etape, finalizate prin două generaţii de pile de combustie H_2/O_2. Hidrogenul s-ar obţine din gaze naturale (prin reformare cu abur) şi ar fi „ars" electrochimic după o prealabilă purificare (separarea CO), în pile acide, cu electrolit de H_3PO_4 apos, funcţionînd la 190°C, cu un randament global de 38% şi echipate cu electrozi de cărbune activaţi cu platină.

O a doua generaţie de pile, mai calde (~600°C, elaborată pînă în 1985), ar avea ca electrolit un amestec de carbonaţi alcalini şi un randament de 48%. Platina nu mai este necesară şi, în consecinţă, nici purificarea hidrogenului de CO. Anozii ar fi confecţionaţi din nichel, iar catozii din oxid de nichel; ambii electrozi se prevăd cu structură poroasă (diametrul porilor de circa 10 μm), iar densitatea de putere superficială ar fi de 100—200 mW/cm^2, la 0,8 V.

Este vrednic de menţionat şi faptul că după 1985 se preconizează construirea unor centrale avînd puteri de 150 MW, în care ar deveni posibilă, la 700°C, oxidarea electrochimică complexă a carbonului. Se cercetează şi tipul de pile de combustie fierbinţi, funcţionînd la circa 1000°C, echipat cu electrolit solid pe bază de zircone dopate cu oxizi de calciu şi ytriu şi electrozi poroşi oxidici sau din pulberi metalice, sinterizaţi, alimentaţi cu H_2 şi oxigen (aer).

Principalele probleme de rezolvat ar fi cele ridicate de rezistenţa anticorosivă a materialelor utilizate pentru confecţionarea componentelor pilelor, obligate să funcţioneze în condiţii termice severe.

Contribuţii originale la dezvoltarea pilelor de combustie

Contribuţiile colectivului de cadre didactice şi de cercetători, aparţinînd Institutului de energetică chimică şi biochimică (IECB), integrat în catedra de chimie fizică a Universităţii clujene, se pot aprecia, din datele prezentate în tabelul 2. Alături de prototipurile de laborator metanol/oxigen, hidrazină/oxigen (şi apă oxigenată), formiat alcalin/oxigen, figurează şi performanţele şi caracteristicile unei pile de combustie amalgam de sodiu/oxigen; aceasta din urmă a fost studiată în vederea recuperării parţiale a energiei utilizate la electroliza soluţiei apoase de NaCl pe platformele industriale clorosodice. Datele referitoare la puterile specifice arată că, în general, performanţele pilelor realizate sînt comparabile cu cele ale altor colective; excepţie face pila hidrazină/oxigen, cu o putere specifică de două ori mai mică, din cauza componentei ohmice prea mari pe care o generează membrana schimbătoare de ioni eterogenă utilizată. Înlocuirea acesteia cu una omogenă şi stabilizarea anodului vor permite obţinerea unor performanţe care le vor egala sau chiar depăşi pe cele menţionate ca referinţă.

Principalele dificultăţi întîmpinate sînt de ordin tehnologic. Pe lîngă confruntările generate de alegerea materialelor şi elaborarea electrozilor, au apărut probleme la extrapolarea modelelor de laborator la prototipul reproductibil în serie. Asamblarea elementelor în baterii funcţionale presupune stăpînirea unor tehnologii de vîrf. Colaborarea fructuoasă cu ICITPR din Ploieşti a contribuit la rezolvarea unor probleme de acest gen, dar se consideră neapărat necesară crearea unui nucleu de tehnologie, pe plan naţional sau local, capabil să încorporeze şi să dezvolte aspectele de inginerie ale acestor convertizoare electrochimice de energie.

Concluzii

Făcînd un bilanţ al realizărilor, se poate afirma că „aterizarea" pilelor de combustie şi introducerea lor în competiţia cu alte surse de putere constituie un prin succes înregistrat cu aceste convertizoare electrochimice de putere. Un al doilea succes îl constituie înlocuirea oxigenului pur cu cel diluat, atmosferic. Pe baza acestora, se întrevede posibilitatea lărgirii domeniilor de aplicaţie terestre, depăşind benefi-

ciarul special. Dar, fiind legate de tehnologie de vîrf, realizarea şi dezvoltarea lor întîmpină dificultăţi şi nu pot fi accelerate peste o anumită limită. Înmulţirea grupelor de cercetare, progresele tehnologice şi crearea de noi materiale constituie, însă, chezăşia succesului în acţiunea de generalizare a aplicaţiilor pilelor de combustie şi a surselor neconvenţionale. Considerăm că economia viitorului trebuie să se bazeze pe o infrastructură energetică, în care soarele, ca sursă primară, şi alte materiale, ca surse secundare, hidrogenul ca vector energetic principal şi oxidarea electrochimică, printre altele, ca filieră tehnologică, să modifice suprastructura societăţii şi să restabilească echilibrul, atît de puternic zdruncinat, din ecosistemul sintetic terestru.

Bibliografie

1. BACON, F. T., Trends in Electrochemistry, editat de J. O'M. Bockris, D.A. J. Rand and B. J. Welch. Ed. Plenum Press, New-York-London, 1977, p. 27
2. JAHNKE, H., Chimia, 34, nr. 2, 1980, p. 58
3. ONICIU, L., RUS, E. şi BOCHIŞ, I, Rev. Chim., **30**, nr. 1, 1979, p. 62.
4. HEITBAUM, J. şi VIELSTICH, W. Electrochim. Acta, **18**, 1973, p. 501.
5. KOROVIN, N. V., IANCIUK, B. N., Elektrokhim, **4**, 1968, p. 887; 5, 1969, p. 1472, Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 569.
6. KOROVIN, N. V., IANCIUK, B. N. şi ULKO, N. G., Elektrokhim, 6, 1970, p. 1364.
7. TAKEHARA, Z., Demki Kagaku, **41**, 1973, p. 36.
8. ONICIU, L. şi TOPAN, V. A., Stabilizarea unor electrocatalizori utilizaţi la oxidarea hidrazinei în pile de combustie, în curs de publicare.
9. WARSZAWSKY, B. şi VERGER, B., Marine Tech. Soc. J., 5, 1971, p. 28.
10. MURRAY, J. N. şi GRIMES, P. G., „Fuel Cells", Am. Inst. Chem. Eng., (Progr. Tech. Manual), 1969, p. 57
11. GUTJAHR, M. A., „From Electrocatayslis to Fuel Cells", editat de G. Sandstedl, Univ. of Washington Press, Seattle, 1972, p. 143.
12. HAMANN, C. H. şi SCHMODE, P., Power Sources Symp. Proc., **26**, 1974, p. 178.
13. HAMANN, C. H. şi SCHMODE, P., Power Sources, Symp. Proc., **26**, 1974, p. 175.
14. LEDUC, Y. A., KURILLO Y. J. şi LURIE, C., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 546.
15. ONICIU, L., şi OLARU, M., Rev. Chim., **27**, nr. 11, 1976, p. 945.

* * *

recenzie

C. MASTERS: Homogenous Transition-Metal Catalysis — a Gentle Art. **Cataliză omogenă cu metale tranziţionale — o artă elegantă.** Ed. Chapman and Hall, London, 1981, 278 pag.

Titlul acestei cărţi a fost inspirat autorului de definiţia artei dată de dicţionarul Oxford al limbii engleze: „îndemînare ca rezultat al cunoaşterii şi practicii ... o ocupaţie în care îndemînarea este utilizată în satisfacerea gustului sau producerea a ceea ce este frumos". Deşi puţini vor considera că propanalul este „frumos", acei care se vor gîndi că există un compus, hidrogencarbonil-tris (trifenilfosfin)-rhodiu, $RhH(CO)(PPh_3)_3$, care poate convinge oxidul de carbon, hidrogenul şi etilena să se combine pentru a forma propanalul cu o selectivitate de 85%, vor recunoaşte că realizarea unui astfel de proces tehnologic este „frumoasă", că cel care a realizat aceasta a mînuit cu eleganţă „arta" pe care o profesează.

Obiectul primului capitol („Consideraţii generale", pag. 1—35) este mai ales acela de a preciza ce se înţelege prin catalizatori şi cataliză. Se insistă asupra limitărilor termodinamice ale acestor procese, arătîndu-se în ce cazuri eforturile noastre de a găsi un catalizator potrivit de reacţie sînt sau nu justificate. În acelaşi capitol se discută avantajele metalelor tranziţionale în cataliză în general şi în special în cataliza omogenă. Spre deosebire de cataliza eterogenă, în cataliza omogenă se realizează selectivităţi mult mai înalte şi există posibilitatea de a se lucra la temperaturi mult mai scăzute decît în cataliza eterogenă. Autorul subliniază că acest din urmă aspect, în conjunctura actuală a crizei de energie, trebuie luat în considerare cu toată seriozitatea.

Capitolul 2 (pag. 38—218) este capitolul cu ponderea cea mai mare din lucrare şi tratează sistemele de cataliză omogenă în exploatare. Se discută hidrogenarea, izomerizarea, carbonilarea, hidroformilarea, oligomerizarea şi polimerizarea, oxidarea şi metateza olefinelor. Se vede că autorul a pus accent pe acele procese catalitice care prezintă şi un interes tehnologic deosebit. Se consideră în detaliu mecanismul procesului catalitic discutat, se indică pentru fiecare proces şi tip de catalizator ciclurile catalitice, se prezintă pe larg procesele tehnologice şi fluxurile tehnologice ale unor procese aplicate în întreprinderi de prestigiu în acest domeniu (de ex. fig. 2.19, Schema fluxului procesului de hidroformilare aplicat la Ruhr).

Ultimele două capitole („Sisteme de cataliză omogenă în dezvoltare", pag. 219—249 şi „Incotro acum?", pag. 250—256) demonstrează faptul, enunţat încă din primele pagini ale cărţii, că în condiţiile actuale, în care problema energiei a devenit o problemă vitală, stăpînirea „artei catalizei" se impune din ce în ce mai mult. Dacă ţinem seama de semnificaţia cuvîntului „gentle" putem spune că a găsi catalizatorul potrivit este nu numai o artă elegantă dar şi o sarcină „nobilă" a tuturor celor care se ocupă cu chimia. Prin folosirea de catalizatori din ce în ce mai selectivi şi activi, industria chimică, ca şi celula vie, va consuma energii din ce în ce mai mici şi va lucra în condiţii din ce în ce mai economice.

Lucrarea „Homogenous Transition-Metal Catalysis — a Gentle Art" este scrisă deosebit de cursiv şi antrenant; limbajul clar şi precis, ajutat de numeroasele desene şi scheme folosite, permite cititorului să se familiarizeze cu un domeniu în plină dezvoltare. Lucrarea este utilă şi prin bogatul material bibliografic citat (448 citate), majoritatea indicaţiilor de literatură referindu-se la ultimii ani (1970—1979).

FL. BADEA

RADU GIURCĂ
FLORICA MACOVEI
AUREL POPA

Biologia modernă la impactul cu tehnologia — bioingineria

D.C. 578.08

This paper tries to clarify the necessity to approach some investigations in biotechnology, reviewing the most spectacular achievements in this field. References are made to enzymatic technologies for the reduction of energy consumptions, biotechnologies for the production and conversion of biomass, bioproduction of hydrogen, microbial extractive technologies, biotechnologies for the production of non-conventional proteins, biotechnologies for the waste water treatment, biotechnologies with applications in medicine, biotechnologies for soil fertility, production of "programmed" microorganisms by genetic recombination.

Д.К. 578.08

В этой работе делается попытка выяснить необхомимость некоторых биотехнологических исследований на основе уже достигнутых замечательных результатов в этой области. Упоминаются в этой связи энзиматические технологии сокращения энергетических расходов, биотехниологии получения и превращения биомассы, биополучения водорода, микробные добывающие технологии, биотехнологии получения неконвенциональных протеинов, биотехнологии чистки сточных вод, биотехнологии приложимые в медицине, биотехнологии оплодотворения почвы, получение « программированных » микроорганизмов генетической рекомбинацией

Evoluţia biologiei confirmă prognozele privind dezvoltările tehnologice, care arătau că în perioada 1980—2000 tehnologiile biologice vor înlocui tehnologiile realizate în perioada 1950—1970, dominate de materiale plastice, ordinatoare, electronică.

Biologia modernă începe să contureze domenii de activitate interdisciplinară, utilizînd cuceririle chimiei, fizicii, matematicii, ingineriei. Această nouă orientare a ştiinţelor biologice determină apariţia unor problematici diversificate, inedite şi chiar spectaculoase, care vizează aplicarea pe scară largă a proceselor biologice la un nou tip de industrie, menită să aducă servicii unor domenii, ca: producerea de energie, protecţia mediului, chimia, agricultura (fig. 1).

Se creează astfel o tehnologie nouă, bazată pe utilizarea microorganismelor, a celulelor vegetale şi animale şi a fracţiunilor lor subcelulare — biotehnologia —, una dintre cele mai atrăgătoare combinaţii între cercetarea fundamentală şi cea aplicativă.

În aplicaţiile sale industriale, ingineria biologică este marcată obiectiv de apariţia unei legături noi între biolog şi tehnolog, chimist, automatist; această legătură implică formarea unui tip nou de specialist, cu pregătire interdisciplinară — biotehnolog sau bioinginer.

Au apărut termeni şi domenii noi: bioenergie, bioconversie, biofertilizanţi, biopesticide. Ample programe de cercetare biotehnologică deschid noi perspective în ingineria preparatelor enzimatice, degradarea microbiologică a materialelor lignocelulozice, ingineria preparatelor alimentare, fixarea azotului de către microorganisme, combaterea biologică a dăunătorilor, ingineria unor substanţe biologic active, industria extractivă, epurarea biologică, obţinerea unor tipuri noi de microorganisme prin recombinare genetică.

Domeniul şi potenţialul economic al biotehnologiilor sînt imense. Astfel, strategia energetică actuală impusă în primul rînd de criza petrolului implică aspecte biotehnologice care se referă la economisirea energiei primare prin folosirea de procedee şi tehnologii caracterizate prin consumuri energetice reduse, pe de o parte, iar pe de alta, la punerea în valoare a unor surse alternative de energie, care să completeze sau să înlocuiască sursele energetice clasice.

1. Tehnologii enzimatice de reducere a consumurilor energetice

Numeroase cercetări pun în evidenţă posibilităţi reale de perfecţionare a unor procese catalitice din industria chimică în sensul obţinerii unor consumuri energetice reduse, prin folosirea catalizatorilor enzimatici. Reacţii care în laboratoarele de chimie decurg în condiţii speciale, de temperaturi şi presiuni ridicate, valori extreme de *p*H, în prezenţa enzimelor se desfăşoară în condiţii moderate. Activitatea cata-

RADU GIURCĂ, şef de secţie, FLORICA MACOVEI, cercetător principal şi AUREL POPA cercetător principal, Institutul de energetică chimică şi biochimică — Bucureşti.

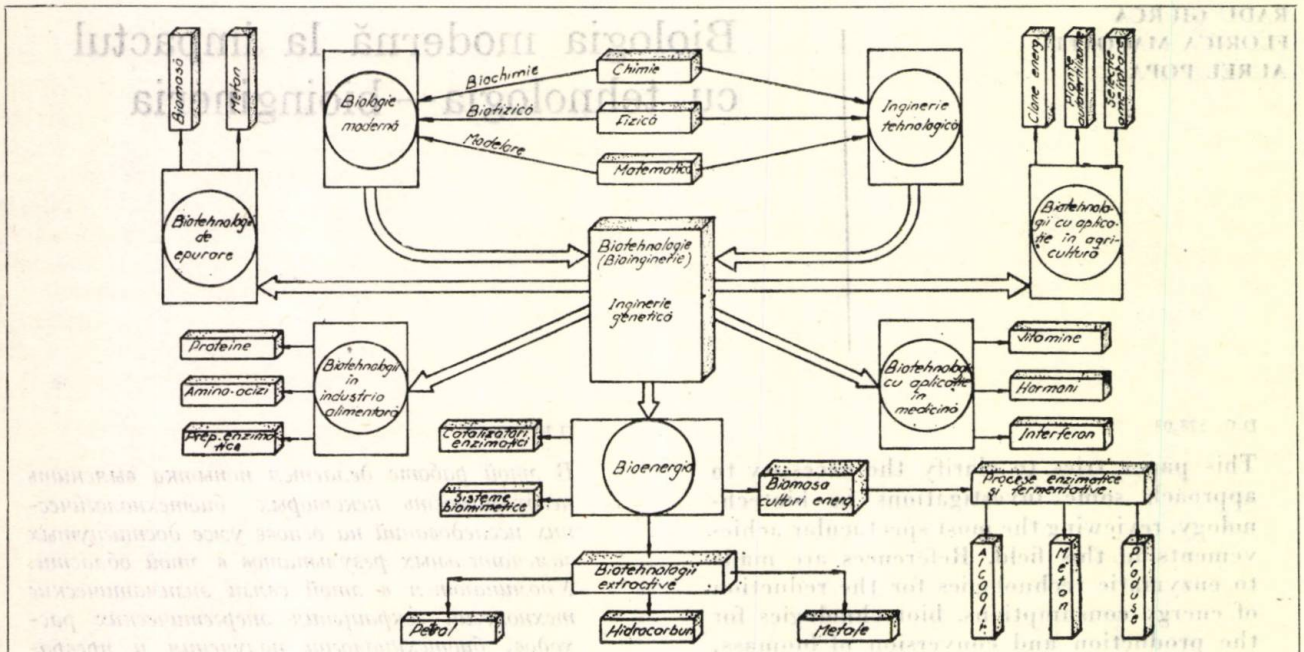


Fig. 1. Potențialul economic al biotehnologiilor.

litică a enzimelor este realizată de o regiune determinată a structurii tridimensionale a acestora — „situs catalitic activ". În acest fel, la mecanismul catalizei enzimatice participă anumite grupări funcționale deosebit de reactive; de aici, înalta specificitate de acțiune a enzimelor.

Dezvoltarea bioingineriei preparatelor enzimatice este determinată astfel de avantajele catalizei enzimatice în cele mai variate domenii: industria chimică, farmaceutică, textilă, alimentară, medicină, agricultură. În ultimii ani, își dovedesc din ce în ce mai mult utilitatea enzimele imobilizate pe suporturi solide, în structuri macromoleculare, suporturi organice și suporturi macromoleculare naturale și sintetice. Utilizarea enzimelor imobilizate în transformarea catalitică a diferitelor substrate prezintă numeroase avantaje: folosirea repetată a enzimei, lucrul în instalații continue și semicontinue, întreruperea reacției de cataliză în orice moment printr-o simplă operație mecanică.

2. Biotehnologii de producere și conversie a biomasei

În condițiile actuale crize energetice, evaluarea resurselor imense de biomasă și a capacității microorganismelor de a o transforma prin bioconversie creează reale perspective de dezvoltare a unei industrii chimice în care locul petrolului și al hidrocarburilor ca materii prime să fie luat de hidrați de carbon și proteine.

Existența resurselor de biomasă și posibilitatea de sporire a acesteia prin elaborarea unor procedee și tehnologii de bioconversie dirijată fac posibilă dezvoltarea unor direcții noi de valorificare a acestui rezervor de energie — domenii în care biotehnologiile vor participa cu o pondere fundamentală (fig. 2). Cercetările în domeniul bioenergiei urmăresc creșterea randamentului conversiei energiei solare în procesul fotosintezei, valorificarea bioxidului de carbon din surse naturale, coprodus în diverse procese oxidative sau din surse anorganice, dezvoltarea fotosintezei artificiale prin reacții fotochimice. Toate aceste aspecte privind bioenergia tind către realizarea unor structuri stabile, „biomimetice", pe principiul aparatului fotosintetic.

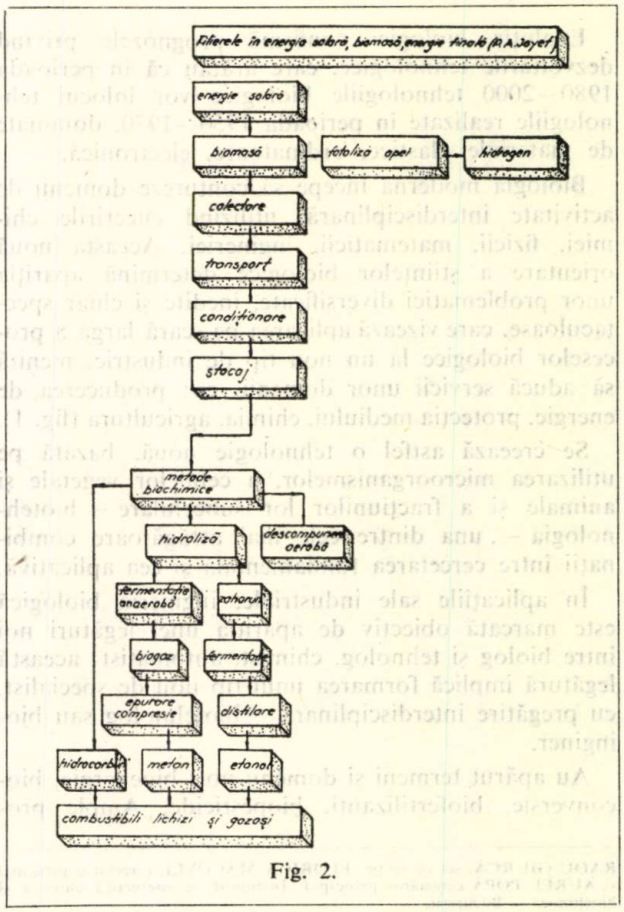


Fig. 2.

Dezvoltarea proceselor enzimatice şi fermentative de conversie a biomasei a permis utilizarea etanolului ca biocarburant sau materie primă în industria chimică. În cadrul acestui domeniu de cercetare biotehnologică, prezintă un interes din ce în ce mai mare filiera biochimică de degradare pe cale microbiologică a biomaselor lignocelulozice, în care intervenţia unor microorganisme cu echipament enzimatic celulozolitic eficient conduce la obţinerea unor bilanţuri energetice pozitive faţă de cele realizate prin filiera termochimică.

La ora actuală se impun tot mai mult tehnologii biologice de producere a unor combustibili din biomasă sau reziduuri. Metanogeneza furnizează un biocombustibil eficient, realizînd în unele cazuri depoluarea mediului şi producerea unor îngrăşăminte valoroase. Datorită potenţialului energetic şi de materii prime reprezentat de biomasă, în ultimii ani s-au intensificat nu numai cercetările de valorificare a acestei resurse regenerabile, dar şi cele care se referă la creşterea producţiei de biomasă, prin dezvoltarea unor tehnici de inginerie genetică, pentru obţinerea unor specii de plante cu productivitate mare şi cu compoziţii programate de biomasă. Culturile energetice vizează obţinerea intensivă a biomasei lignocelulozice, a plantelor alcooligene, a biomasei pentru extracţia de hidrocarburi (plante *Euphorbiaceae)*, biomasă acvatică (pentru conversia la biogaz prin fermentaţie metanogenă sau pentru obţinerea unor furaje proteice), specii lemnoase repede crescătoare (clone energetice).

În toate ţările au început ample acţiuni de selecţionare a plantelor care să se preteze la conversii cu randament energetic ridicat. Gama de plante care produc substanţe înrudite cu petrolul şi susceptibile de rafinare a sporit. Una dintre speciile de *Euphorbiaceae* realizează două tone de înlocuitori de hidrocarburi pe hectar, la un cost doar o dată şi jumătate superior celui al petrolului.

Numeroase programe de cercetare ştiinţifică în bioenergie se referă la elucidarea fenomenului de conversie a bioxidului de carbon rezultat din procesele de ardere industrială în gaz metan. Din punct de vedere biotehnologic, bacteriile metanogene vor reprezenta factorul decisiv în realizarea acestui tip de conversie.

3. Bioproducerea fotosintetică a hidrogenului

Reproducerea proceselor fotoelectrochimice realizate la nivel clorofilian a permis modelarea unor procese de fotoliză a apei. Obţinerea hidrogenului din apă — pe calea electrolizei — este un proces relativ costisitor. De aceea, bioproducţia hidrogenului cu ajutorul bacteriilor fotosintetice ar putea fi una din soluţiile mai economice. În prezenţa luminii solare, un cristal de bioxid de titan, acţionînd ca semiconductor, ataşat unui electrod de platină imersionat într-un electrolit apos, produce un curent electric suficient pentru electroliza apei. În acest caz, separarea oxigenului şi a hidrogenului devine imposibilă, iar riscurile unei explozii împiedică aplicarea acestei diode fotochimice active la scară industrială. Institutul Battelle a reuşit să împiedice formarea oxigenului cu ajutorul unui sistem redox. Introducerea unor ioni acetat, sub formă de acid acetic, nu numai că suprimă degajarea oxigenului, dar conduce la un amestec de metan şi gaz carbonic uşor de separat, mărind puterea calorică a combustibilului produs.

Aceleaşi rezultate se obţin şi în prezenţa altor acizi organici (propionic, butiric), care se obţin cu randament considerabil prin fermentarea zaharurilor provenite din conversia microbiologică a unor biomase lignocelulozice. Integrarea unor unităţi de conversie microbiologică a biomasei şi de fotoelectroliză ar permite producerea de hidrogen plecînd de la surse de energie regenerabile: biomasa şi soarele (fig. 3).

Bioproducţia fotosintetică a hidrogenului, ca sursă alternativă de energie, de către unele microorganisme, graţie prezenţei în echipamentul enzimatic al acestora a unor dehidrogenaze, deschide perspective promiţătoare. Ameliorarea performanţelor speciilor microbiene implicate într-un astfel de proces, crearea „biostructurilor stabilizate", orientate către o producţie determinată de hidrogen, va reprezenta unul dintre progresele biotehnologiei.

4. Tehnologii extractive microbiene

Criza energetică actuală este în mare parte o criză de tehnologie, iar apariţia unor biotehnologii extractive tinde să o înlăture parţial. Tehnologiile convenţionale de exploatare a zăcămintelor sînt deficitare în sensul recuperării integrale a petrolului. Utilizarea polizaharidelor bacteriene ca înlocuitori ai polimerilor sintetici pentru mărirea viscozităţii apei de injecţie creşte considerabil randamentul extracţiei.

Biotehnologiile bazate pe capacitatea unor bacterii de a solubiliza metalele avansează cu succes ideea recuperării acestora din depozitele de „steril" sau din zăcăminte care conţin cantităţi foarte mici de metale. Mai mult, prin tehnici de inginerie genetică, s-au obţinut bacterii „programate" să înglobeze unul sau mai multe metale, oferind garanţia aplicării pe scară mare a acestor biotehnologii.

5. Biotehnologii pentru obţinerea proteinelor neconvenţionale

Criza mondială este marcată nu numai de criza energetică, ci şi de penuria de proteine. O aplicaţie importantă a biotehnologiilor microbiene în alimentaţia animalelor şi a omului este producerea de proteine din organisme unicelulare („single cell protein"). Avantajele unor astfel de tehnologii biologice de obţinere a proteinelor sînt numeroase: producţia lor este independentă de condiţiile climatice, biosinteza lor se realizează în ritm rapid în comparaţie cu proteinele animale şi vegetale din alimentele convenţionale. Spectrul larg de utilizare şi bioconversie a unei game de substraturi permite valorificarea unor subproduse şi deşeuri. Utilizarea unor biotehnologii de obţinere a proteinelor prin cultivarea unor microorganisme fotosintetizante — alge — — este tentantă, dar limitată de o serie de dificultăţi, şi anume: temperatura externă nefavorabilă, energia solară nu este disponibilă decît periodic, probleme de recoltare.

6. Biotehnologii de epurare

Criza mediului ambiant a determinat efectuarea unor ample cercetări de protecţie contra poluării. Cercetările privind epurarea apelor reziduale au dus la elaborarea unor procedee şi tehnologii noi de epurare. Treapta biologică de epurare se impune cu eficienţă utilizîndu-se: aerotancuri, metantancuri, biofiltre, bazine de aerare, etc., iar utilizarea micro- şi macrofitelor acvatice va duce la obţinerea unui grad ridicat de epurare a apelor, producînd totodată o biomasă bogată, utilizabilă ca atare sau convertibilă în metan. Astfel de biotehnologii de epurare se remarcă şi prin reducerea consumurilor de energie.

7. Biotehnologii cu aplicaţii în medicină

Biotehnologiile microbiene vor avea aplicabilitate în domeniul medicinii — sectorul farmaceutic —, deci terapeutica medicală va beneficia de obţinerea unor vitamine, hormoni, vaccinuri, substanţe imunostimulatoare produse de microorganisme modificate prin tehnici de inginerie genetică. La acest potenţial se adaugă obţinerea unor substanţe naturale de tipul interferonului, ce acoperă un domeniu larg al patologiei (acţiune antivirală, anticanceroasă, imunostimulatorie) prin activitatea microorganismelor reprogramate.

8. Biotehnologii de fertilizare a solului

Tehnicile de inginerie genetică pot conduce la crearea unor microorganisme care determină fixarea azotului atmosferic. Este vorba de transferul unor determinanţi genetici (genele „nif" — „nitrogen fixation") care determină fixarea azotului atmosferic de la bacterii saprofite, care au în mod natural această proprietate, la alte bacterii din sol. Acest transfer s-ar putea realiza direct la anumite plante de cultură, acestea dobîndind astfel capacitatea de a fixa în mod autonom azotul molecular („plante autofertilizante").

Biotehnologiile de obţinere a unor noi bacterii fixatoare de azot reprezintă o condiţie de bază pentru creşterea producţiei agricole şi reducerea consumului de îngrăşăminte azotate care pot induce, prin transformarea lor în nitriţi, procese de eutrofizare sau fenomene toxice la nivelul unor verigi trofice superioare. Marele inconvenient al îngrăşămintelor azotate este legat şi de consumul mare de energie necesar fabricării acestora, de necesitatea unor industrii cu investiţii mari de capital.

Din cele prezentate rezultă perspectivele reale de extindere a ştiinţelor biologice în domenii reprezentative ale industriei, cu implicaţii majore pe plan economic şi social. Proprietăţile microorganismelor: capacitatea de multiplicare rapidă, metabolismul activ, reglat şi versatil, la care se adaugă „reprogramarea" lor prin tehnici de inginerie genetică conduc, la rezolvarea pe căi noi a multor probleme legate de criza mondială de proteine, criza de energie, criza mediului ambiant. Există în faza actuală unele rezerve legate, mai ales, de faptul că biotehnologiile necesită investiţii mari, iar randamentul lor imediat nu este foarte cert şi proporţional cu efortul necesar amplasării bioindustriilor. Unele biotehnologii se află încă în stadiul unor cercetări de laborator; la aceasta s-ar adăuga şi numărul redus al cadrelor de specialitate.

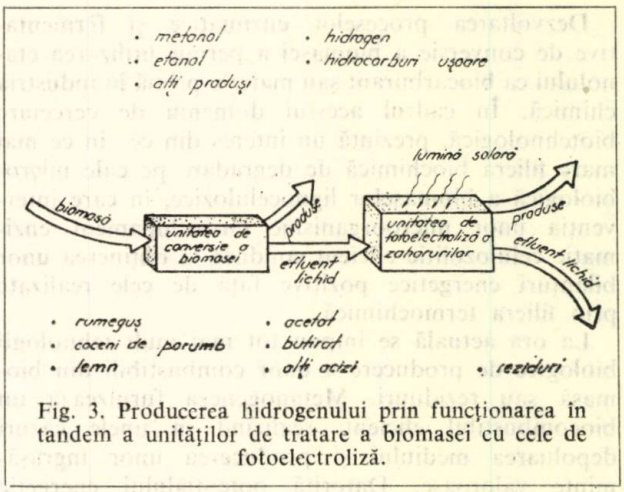


Fig. 3. Producerea hidrogenului prin funcţionarea în tandem a unităţilor de tratare a biomasei cu cele de fotoelectroliză.

Deşi într-o fază incipientă în unele domenii, biotehnologia are perspective reale de dezvoltare, avînd o bază ştiinţifică solidă.

Este cert că revoluţia bioindustrială sau biotehnologică va asigura o gamă largă de produse utile: biocombustibil, enzime, hormoni, vitamine, antibiotice, proteine.

Bibliografie

1. BENEMAN, J. R., Nature, nr. 268, 1977, p. 19.
2. BEREZIN, I. V., VARFOLANEEV, S. D., Appl, Biochem. Bioeng., nr. 2, 1979, p. 259.
3. CHARTIER, PH., MERIAUX, S. La recherche, **11**, nr. 113, 1980, p. 12.
4. GRATZEL, M., Ber. Bunsengs Phys. Chem. nr. 84, 1980, p. 981.
5. HAYES, D., Bioscience, **27**, nr. 8, 1977, p. 3.
6. JHOSE, T. K., JHOSH, P., Process Biochem, **14**, nr. 11, 1979, p. 20.
7. LEHNINGER A., Ber. Bunsengs Phys. Chem., nr. 84, 1980, p. 943.
8. LEWIS, C. W., Energy Convers, **19**, nr. 3, 1979, p. 125.
9. RALIMER, B. A., Petroleum Economist, **46**, nr. 10, 1970, p. 320.
10. RONDEST, J., La recherche, **10**, nr. 103, 1979, p. 908.
11. ROSNAY, J., Sciences techniques, nr. 50, 1979.
12. SENDERSON, J. E., ANGENSTEIN, D. C., Proc.-Ann. Fuels Biomass Symp. 2nd, nr. 1, 1978, p. 481.
13. ZARNEA, G. şi col., Bioingineria preparatelor enzimatice microbiene, Ed. tehnică, 1980.
14. * * * Alcohol Production from Biomass in the Developing Countries, World Bank, sept. 1980.
15. * * * L'avenir de la biotechnologie, 1981.

RAUL MIHAIL
CONSTANTIN CÎRLOGANU

Contribuția ingineriei chimice la dezvoltarea și perfecționarea tehnologiilor din industria chimică

D.C. 66

Chemical engineering as an acknowledged technical and scientific discipline distinguished itself after 1948 under the general impulse of the development of industry. After reviewing the fields in which the concepts of chemical industry were utilized, the achievements of chemical engineering in technics are illustrated by some typical cases. In paralell, there are mentioned the directions for the training of the chemical engineering staff in the specialized faculties of higher education institutions. In the present decade, chemical engineering is requested to bring its contribution to the solutioning of some problems of great economic significance especially those regarding the energy basis and the biochemical industry.

Д.К. 66

Химическая инженерия утвердилась как признаный технический и научный предмет начиная с 1948 года, вследствие развития химической промышленности. После перечисления областей в которых применялись возрения химической промышленности, илюстрируются на несколько типичных примеров технические достижения химической инженерии. Параллельно перечисляются направления специализации коллективов химической инженерии соответствующих факультетов и вузов. В настоящем десятилетии химическая инженерия призвана внести свой вклад в решение проблем большого экономического значения, в частности касающихся энергетической основы и биохимической промышленности.

Ca și multe alte discipline, ingineria chimică s-a dezvoltat odată cu industria chimică și sub impulsul acesteia. Ca disciplină tehnică și științifică, ingineria chimică a fost recunoscută prin planurile de învățămînt politehnic de după 1948. Numeroase serii de absolvenți ai facultăților tehnice chimice, răspîndiți în institutele de cercetare, de proiectare și în întreprinderile din țară, au diseminat cunoștințele de inginerie chimică contribuind adeseori în mod creator la elaborarea unor procedee originale de mare eficacitate, cu performanțe apreciate în țară și în străinătate.

Problemele de inginerie chimică din ultima perioadă, derivate dintr-o dinamică a investițiilor de 15—25% anual, sînt variate. Ele au avut drept obiect, în primul rînd, transpunerea la scară industrială a noilor tehnologii cercetate în institutele și întreprinderile din țară, reproducerea la altă scară a unor procese industriale, precum și perfecționări și adaptări ale unor tehnologii în funcție de noile cerințe impuse de variații economice și de disponibilitățile de materii prime, modificarea condițiilor de muncă și altele.

Se poate considera însă că cea mai importantă activitate de inginerie chimică a fost transpunerea la scară industrială a proceselor tehnologice, a utilajelor și reactoarelor cercetate în fază pilot sau semiindustrială. Zeci de asemenea tehnologii au fost dezvoltate cu succes în industria chimică din țara noastră realizîndu-se performanțe de calitate și consumuri specifice comparabile cu cele mai bune obținute pe plan mondial. Se pot cita numai cîteva dintre acestea: producerea policlorurii de vinil suspensie cu catalizatori de mare productivitate; producerea acetilenei, a acetatului și poliacetatului de vinil, a aminelor, a pesticidelor triazinice, a polistirenului, a cauciucului izoprenic, a cauciucului butadienstirenic și polibutadienic, a polimetilmetacrilatului, a detergenților, a unor medicamente, a stirenului, formaldehidei etc.

Cerințele crescînde de produse chimice au dus la necesitatea măririi în continuare a capacităților liniilor tehnologice, proiectării unor utilaje cu productivitate sporită, intensificării proceselor de transfer de masă și de căldură, perfecționării permanente a tehnologiilor. S-a ajuns în acest fel la o analiză continuă a proceselor tehnologice existente în industrie, pentru culegerea datelor necesare perfecționării și măririi capacităților de producție. Pe această bază au fost mărite reactoarele și capacitățile liniilor de fabricare a acetatului de vinil, acetilenei, etilbenzenului, stirenului, formaldehidei, cauciucului butadienstirenic, fenolului, acetonei ș. a.

Datorită condițiilor din ultimii ani, cînd economia de materii prime și de energie a devenit precumpănitoare, ingineria chimică a fost pusă în fața unor

RAUL MIHAIL, profesor, Institutul politehnic—București, Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
CONSTANTIN CÎRLOGANU, director, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

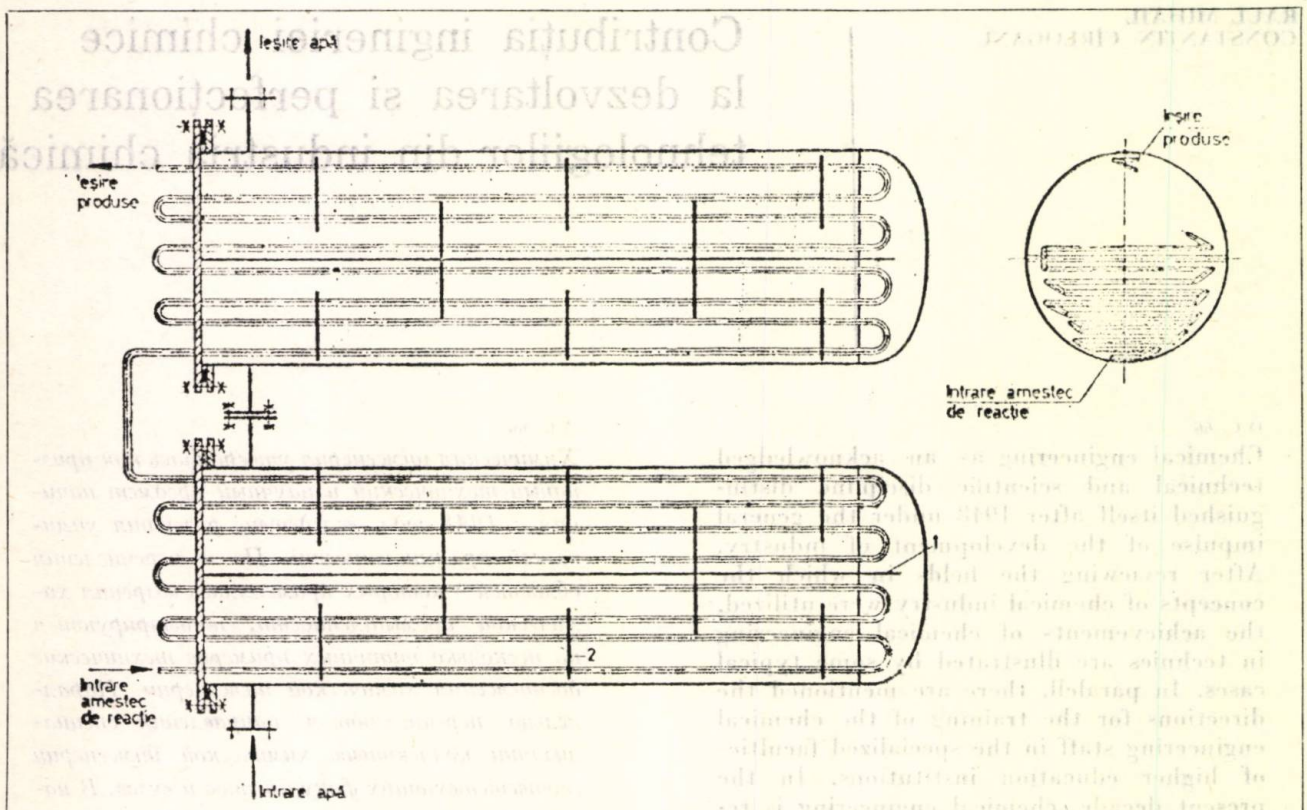


Fig. 1

probleme deosebit de numeroase şi de grele, legate de obţinerea mai multor produse din aceeaşi materie primă, cu consumuri de energie cît mai scăzute, cu valorificări de deşeuri şi recuperări energetice avansate. Acestea au constituit o preocupare permanentă a specialiştilor din ingineria chimică şi au condus la cercetări majore şi rezultate spectaculoase în industria chimică românească. Adoptarea unor soluţii tehnologice perfecţionate, ca, de exemplu, înlocuirea dehidrogenării endoterme a butenelor cu oxidehidrogenarea, folosirea gazelor reziduale de la fabricarea acetilenei pentru producerea de amoniac şi acid acetic, înlocuirea unor separări criogenice cu absorbţie în solvenţi (de exemplu, separarea oxidului de carbon), recuperarea căldurilor reziduale, unele cu temperaturi chiar sub 100°C (de ex. pentru producerea frigului prin procedeul cu BrLi) şi perfecţionarea unor scheme pentru fabricarea amoniacului, separarea în componente a fracţiunilor C_4 (butan, butene, butadienă, izobutan, izobutene etc.), separările propan-propilenă de la piroliza hidrocarburilor şi altele.

Problema depoluării apei, aerului, solului, a constituit pentru ingineria chimică un domeniu nou, cu cerinţe deosebite şi cu obiective importante. Realizarea epurărilor biologice eficiente, necostisitoare, recombinarea apelor industriale cu cele menajere realizată pe mai multe platforme, au implicat eforturi mari în vederea găsirii unor soluţii adecvate.

Pentru crearea unor condiţii de lucru nepericuloase pentru personalul de operare, s-au perfecţionat metodele de calcul şi de montaj tehnologic, astfel încît în unele instalaţii care folosesc sau produc substanţe periculoase (acrilonitril, acid cianhidric, clorură de vinil, oxid de carbon, pesticide etc.) scăpările în atmosferă să fie mult sub concentraţiile maxime admisibile.

Uneori a fost necesară înlocuirea unor produse tradiţionale, poluante, ca, de exemplu, tetraetilplumbul, cu substanţe nepoluante, pentru care s-au dezvoltat tehnologii noi, ca, de pildă, pentru metil-terţiarbutileterul (MTBE).

În cele ce urmează, se prezintă cîteva exemple care ilustrează unele realizări ale ingineriei chimice din ţara noastră.

1. Rezolvarea problemei de transfer termic la un rector de etoxilare

Reacţia de etoxilare a alcoolilor inferiori decurge relativ lent, dar cu o importantă degajare de căldură. Rezultatele studiilor experimentale preliminarii au fost obţinute într-un reactor cu agitare. Încercarea de a transpune la scară industrială reactorul cu agitare, se loveşte de dificultatea asigurării suprafeţei de transfer termic necesare. Chiar la un raport $H/D = 2$, reactorul de 3 700 l volum necesar unei anumite producţii presupune un coeficient de transfer termic de 3 589 kcal/m²h°C. De aceea, s-a proiectat un reactor monotubular, cu două corpuri (fig. 1), cu următoarele caracteristici:

- diametrul ţevii de reacţie: $\varnothing = 44 \times 3$ mm
- lungimea totală: $l = 1\,260$ m
- timpul de staţionare în reactor: 30 min
- suprafaţa de transfer: $S = 171$ m²
- temperatura apei de răcire: 70–90°C
- coeficientul total de transfer: $K = 330$ kcal/m²h grd.

Pentru mărirea vitezei agentului de răcire, s-a folosit un aranjament interior, cu şicane longitudinale şi transversale.

2. Înlăturarea sensitivităţii parametrice la reactorul pentru sinteza acetatului de vinil

Reactorul pentru sinteza acetatului de vinil din acid acetic şi acetilenă are forma unui schimbător de căldură tip fascicul tubular; catalizatorul, acetat de zinc pe suport de cărbune activ, este aşezat în tuburi, răcirea făcîndu-se prin circulaţia forţată în spaţiul intertubular, a unui ulei termorezistent. Temperatura de lucru în tuburi este de 180—220°C. Temperatura uleiului este întotdeauna cu cîteva grade mai mică decît cea din stratul de catalizator, diferenţa dintre temperatura de intrare şi ieşire fiind de 2—3°C. Efectul termic al reacţiei este relativ mic, dar, la acest diametru, gradientul radial al temperaturii este mare, iar o creştere necontrolată a temperaturii accelerează reacţia şi măreşte conversia, atingîndu-se rapid o temperatură cu zeci de grade peste cea normală, la care acetilena se poate descompune în elemente, cu formare de negru de fum.

Urmările sensitivităţii parametrice la reactorul industrial pentru sinteza acetatului de vinil au fost: dezactivarea catalizatorului (schimbarea şarjei) din cauza antrenării acetatului de zinc, blocarea porilor catalizatorului cu negru de fum provenit din descompunerea acetilenei, sinterizarea catalizatorului în ţevi (şi scoaterea lui numai cu ajutorul unor turboforeze) şi chiar distrugerea reactorului.

Deoarece reactorul prezenta sensitivitate parametrică, s-a calculat, din echilibrul dintre căldura generată de reacţie şi căldura transferată mediului de răcire, diametrul maxim al ţevilor reactorului sub care nu se mai întîlneşte sensitivitatea parametrică. Rezultatul obţinut este valabil pentru un anumit raport dintre diametrul (echivalent) al granulei de catalizator ($d_p \sim 10$ mm) şi diametrul ţevii de reacţie D_R.

Calculele efectuate au arătat că diametrul optim, sub care reactorul nu mai prezintă sensitivitate parametrică este $D_R = 45$ mm. Rezultatele obţinute în noile reactoare industriale au confirmat aceste calcule.

3. Procedeul pentru obţinerea butenelor pure şi a benzinei auto

MTBE (metilterţiarbutileterul), componentă cu cifră octanică mare pentru benzina auto nepoluantă, este obţinut prin reacţia selectivă a izobutenei, prezentă în fracţiunile de hidrocarburi C_4, cu alcoolul metilic, în prezenţa cationiţilor macroporoşi. După separarea izobutenei, efluentul de butene cu un conţinut de maximum 0,5% izobutenă, este utilizat la fabricarea butadienei prin oxidehidrogenare.

Butena-1, monomer de înaltă puritate, necesar obţinerii polibutenei stereospecifice, poate fi separată din efluentul C_4 rezultat din procedeul MTBE.

Izobutena de înaltă puritate (99,9%), necesară sintezei cauciucului butilic şi a poliizobutenei, este obţinută prin descompunerea termocatalitică a MTBE.

MTBE este obţinut prin reacţia de adiţie a alcoolului metilic la izobutena existentă în fracţiunile de hidrocarburi C_4. Reacţia decurge în cataliză acidă şi se caracterizează printr-o înaltă selectivitate, celelalte butene prezente în amestec fiind inerte:

$$H_3C-OH + H_2C=C(CH_3)(CH_3) \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} H_3C-C(CH_3)(CH_3)-O-CH_3$$

M.T.B.E.

Performanţe superioare sînt obţinute la conducerea reacţiei în fază lichidă în prezenţa polistirenului

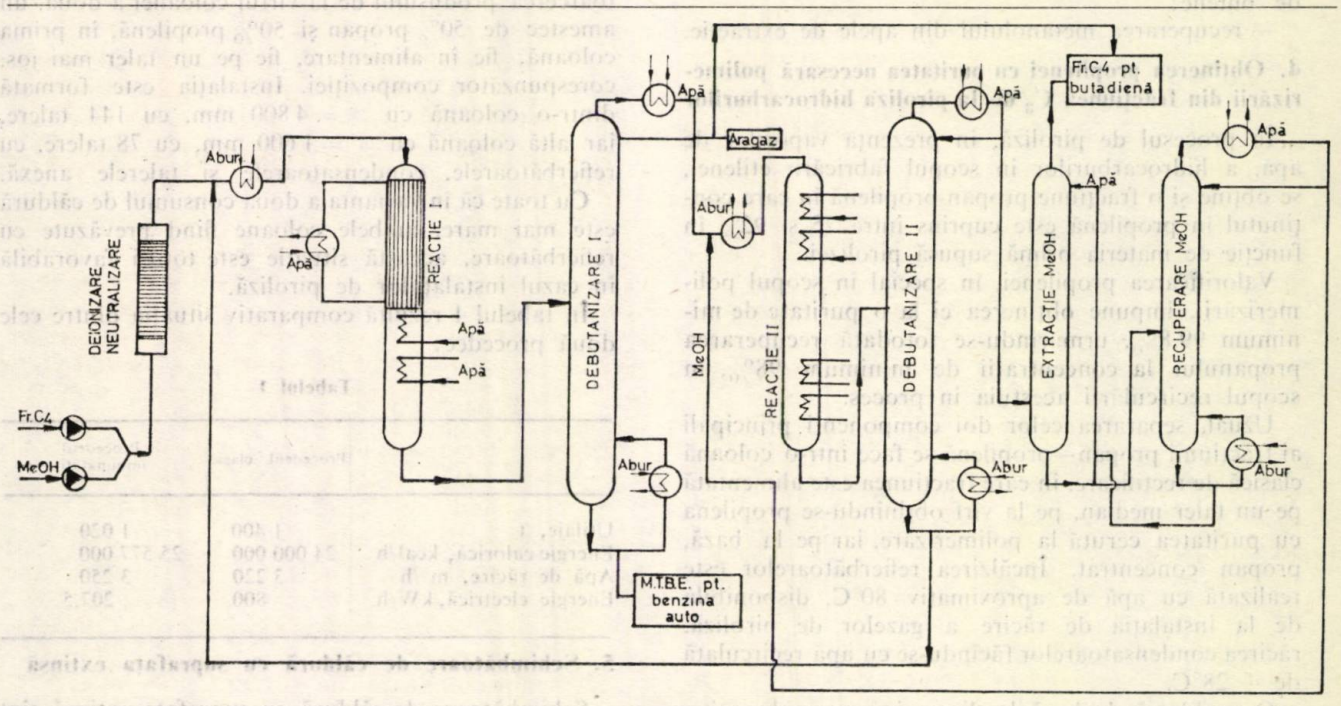


Fig. 2

reticulat cu divinilbenzen, puternic sulfonat, cu o structură macroporoasă. Reacția de adiție a alcoolului metilic la izobutena din fracțiunile C_4 este moderat exotermă și reversibilă.

Tehnologia elaborată realizează o îndepărtare avansată a izobutenei, pentru a se obține butene cu maximum 0,5% izobutenă. Pentru aceasta sînt prevăzute două trepte de reacție care sînt operate la temperaturi, rapoarte molare MeOH/$iC_4^=$, viteze liniare și viteze volumare (LHSV) diferite. Corelarea variabilelor procesului cu factorii cinetici și termodinamici ai acestei reacții pe cationiți macroporoși a permis realizarea unei conversii a izobutenei de 99%. Concentrația izobutenei în amestecurile de hidrocarburi C_4 poate varia în limitele 25—55%.

Cele două trepte de reacție funcționează în condiții blînde de temperatură și presiune. Tehnologia cuprinde următoarele faze (fig. 2):

— prima treaptă de reacție: într-un reactor principal multitubular se realizează majoritatea conversiei izobutenei (circa 90%);

— recuperarea MTBE are loc într-o coloană de fracționare care separă pe la vîrf fracțiunea C_4 cu 5—6% izobutenă nereacționată și pe la bază MTBE de 97—98%; datorită presiunii la care lucrează coloana, alcoolul metilic este evacuat pe la vîrf ca azeotrop cu butenele;

— a doua treaptă de reacție: efluentul C_4 de la vîrful coloanei de separare a MTBE, cu un conținut de 3—4% metanol și 5—6% izobutenă, este trecut, după realizarea unui raport molar MeOH/$iC_4^=$ de 3—4/1, peste stratul de cationit din reactorul tip coloană, în scopul definitivării conversiei izobutenei;

— treapta a II-a de debutanizare realizează separarea prin fracționare a butenelor de MTBE și excesul de metanol, care se recirculă la prima treaptă de reacție;

— extracția cu apă a metanolului din amestecul de butene;

— recuperarea metanolului din apele de extracție.

4. Obținerea propilenei cu puritatea necesară polimerizării din fracțiunea C_3 de la piroliza hidrocarburilor

În procesul de piroliză, în prezența vaporilor de apă, a hidrocarburilor în scopul fabricării etilenei, se obține și o fracțiune propan-propilenă în care conținutul în propilenă este cuprins între 75 și 92% în funcție de materia primă supusă pirolizei.

Valorificarea propilenei, în special în scopul polimerizării, impune obținerea ei la o puritate de minimum 99,8%, urmărindu-se totodată recuperarea propanului la concentrații de minimum 98%, în scopul recirculării acestuia în proces.

Uzual, separarea celor doi componenți principali ai fracțiunii propan—propilenă se face într-o coloană clasică de rectificare, în care fracțiunea este alimentată pe un taler median, pe la vîrf obținîndu-se propilena cu puritatea cerută la polimerizare, iar pe la bază, propan concentrat. Încălzirea refierbătoarelor este realizată cu apă de aproximativ 80°C, disponibilă de la instalația de răcire a gazelor de piroliză, răcirea condensatoarelor făcîndu-se cu apă recirculată de + 28°C.

O problemă de bază la dimensionarea coloanei o constituie determinarea numărului de talere, care,

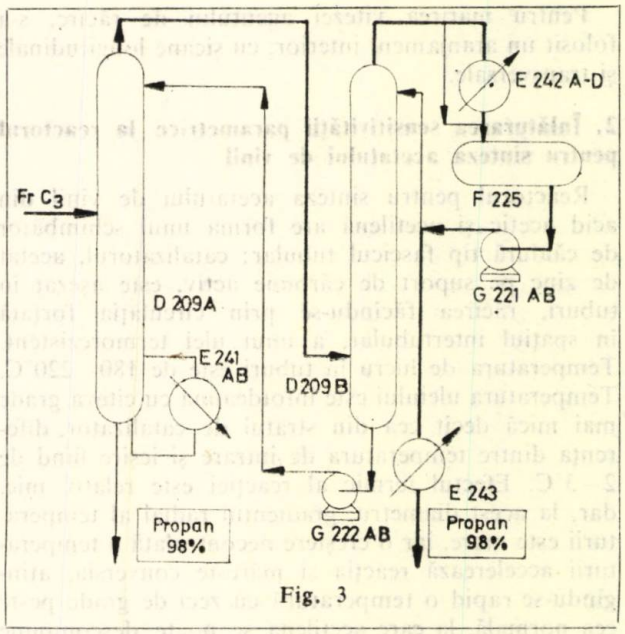


Fig. 3

datorită purităților impuse, atinge valori destul de mari. A fost realizată o instalație de separare la care numărul de talere este de 220, repartizate, din motive constructive, în două coloane de ∅ = 4 800 mm. (fig. 3). În vederea obținerii unor reduceri ale consumurilor de metal și energetice, a fost realizată o instalație cu aceleași performanțe tehnologice, dar cu obținerea reducerilor urmărite (fig. 4). În principiu, instalația este formată tot din două coloane, dar funcționarea lor este diferită, prima avînd drept scop obținerea propilenei cu puritatea necesară polimerizării, iar a doua urmărind concentrarea produsului de blaz de la prima coloană — propan cu circa 30% propilenă — la concentrația cerută (98%). Partea originală a schemei constă în reîntoarcerea produsului de la vîrful coloanei a doua, un amestec de 50% propan și 50% propilenă, în prima coloană, fie în alimentare, fie pe un taler mai jos, corespunzător compoziției. Instalația este formată dintr-o coloană cu ∅ = 4 800 mm, cu 144 talere, iar altă coloană cu ∅ = 1 600 mm, cu 78 talere, cu refierbătoarele, condensatoarele și talerele anexă.

Cu toate că în varianta a doua consumul de căldură este mai mare, ambele coloane fiind prevăzute cu refierbătoare, această situație este totuși favorabilă în cazul instalațiilor de piroliză.

În tabelul 1 rezultă comparativ situația dintre cele două procedee:

Tabelul 1

	Procedeul clasic	Procedeul îmbunătățit
Utilaje, t	1 400	1 020
Energie calorică, kcal/h	24 000 000	25 577 000
Apă de răcire, m³/h	3 220	3 250
Energie electrică, kW/h	800	207,5

5. Schimbătoare de căldură cu suprafața extinsă

Schimbătoare de căldură cu suprafața extinsă sînt produse astăzi în mai multe întreprinderi din țară

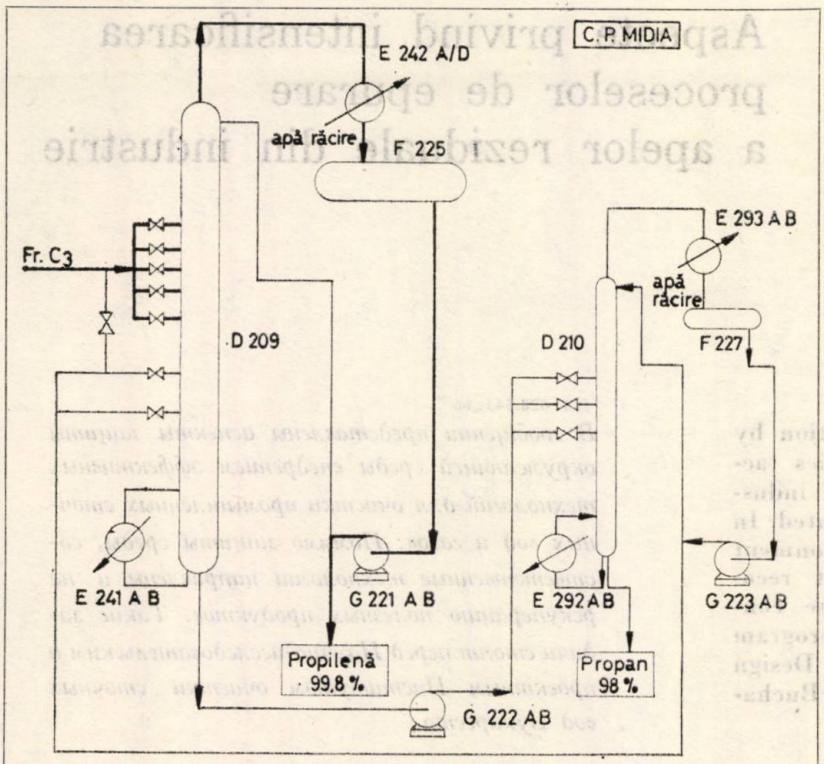


Fig. 4

după tehnologii perfecționate. Utilizarea pentru răcirea fluidelor cu aer atmosferic aduce însemnate economii de energie. Un model matematic și un program de calcul permit dimensionarea exactă a acestor utilaje, care sînt folosite atît pentru dotări interne, cît și în multe instalații, în special petrochimice, exportate în diferite țări.

Realizările enumerate, ca și multe altele au fost posibile prin efortul creator al multor specialiști din industrie, prin studiile efectuate în institutele de cercetare și de proiectare de profil și prin ridicarea generală a nivelului în învățămîntul tehnic chimic universitar.

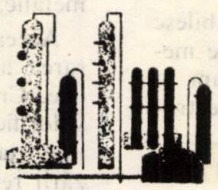
Trebuie remarcat faptul că problemele de inginerie chimică au devenit preocuparea comună a cercetătorului, proiectantului și operatorului tehnolog, o colaborare care va trebui încă dezvoltată în viitor.

Integrarea învățămîntului cu cercetarea și producția a înlesnit cristalizarea unor direcții de specializare la facultățile de profil din țară. Astfel, la Institutul politehnic „Traian Vuia" din Timișoara există o preocupare dominantă pentru tehnica presiunilor înalte, la Institutul politehnic-Iași, pentru diferite aspecte ale reologiei, iar la Institutul politehnic-București, pentru intensificarea și simularea proceselor chimice.

În urmă cu cîțiva ani, la Institutul politehnic-București, a fost înființată Facultatea de utilaj și ingineria proceselor chimice, care urmărește să formeze un nou profil de inginer-chimist, cu o pregătire specializată în analiza, dimensionarea și operarea utilajelor și instalațiilor chimice. Prin noua specialitate, formația universitară în ingineria chimică se situează la un nivel comparabil cu cel al celor mai prestigioase institute de învățămînt din lume.

În etapa următoare, în fața specialiștilor de inginerie chimică apar noi probleme, unele cu caracter acut. Industria chimică, fiind unul dintre principalii consumatori de energie și combustibil, transformarea unor tehnologii, utilaje, pentru recuperarea resurselor energetice secundare vor cere o contribuție deosebită a specialiștilor de inginerie chimică. Aceeași solicitare va apărea și în domeniul valorificării materialelor refolosibile, în care rezultate economice nu pot fi obținute decît prin introducere de noi tehnologii și noi tipuri de utilaje.

Ingineria chimică va fi prezentă, într-un viitor puțin mai îndepărtat, și pe noile fronturi de avans ale tehnicii; utilizarea energiei solare, zborurile cosmice, biochimia sînt cîteva dintre domeniile care vor face apel, și în țara noastră, la metodele ingineriei chimice.



CORNELIU CRAIU

Aspecte privind intensificarea proceselor de epurare a apelor reziduale din industrie

D.C. 628 543 : 66

Aspects on the environment protection by adopting some efficient technologies accomplishing the decontamination of industrial waste water and gas are presented. In parallel with the problems of environment control, these technologies aim at recovering some useful products. These concerns are included in the research program of the Institute of Research and Design for the Waste Water Treatment — Bucharest.

Д.К.628.543 : 66

В сообщении представлены аспекты защиты окружающей среды внедрением эффективных технологий для очистки промышленных сточных вод и газов. Помимо защиты среды, соответственные технологии направлены и на рекуперацию полезных продуктов. Такие задачи стоят перед Научно-исследовательским и проектным Институтом очистки сточных вод Бухареста.

În ultimul timp sînt analizate tot mai multe aspecte privind poluarea apelor, respectiv introducerea în ecosisteme a unor substanţe chimice străine, de natură organică sau anorganică, provenite din procesele de sinteză chimică sau din utilizarea produselor chimice în industrie, transporturi, agricultură etc.

Modificările de ordin biocenotic apărute în urma poluării sînt variate, în funcţie de natura şi cantitatea impurificatorilor. În general, poluarea apelor industriale cu produse chimice greu biodegradabile, sau chiar nebiodegradabile, dat fiind natura lor străină de echilibrul din natură stabilit de-a lungul timpului, este de zeci şi chiar de sute de ori mai mare decît poluarea cu ape menajere.

Emisiile de ape cu substanţe chimice toxice, organice sau anorganice — combinaţii organice cu clor, fosfor, sulf, azot, fenoli, combinaţii organometalice, compuşi anorganici cu fluor, clor, sulf, în diverse forme de oxidare, azot nitric sau amoniacal, fosfor, mercur, cianuri, ioni de metale grele — duc la apariţia condiţiilor nefavorabile pentru existenţa unor specii variate de organisme vegetale şi animale şi în final, la dispariţia acestora.

Date fiind volumul mare de ape industriale uzate impurificate cu produse chimice, precum şi răspîndirea agenţilor poluanţi prin intermediul acestor ape, modalitatea eficientă şi necesară de combatere şi de limitare a poluării o constituie epurarea apelor reziduale înainte de evacuarea lor în emisar.

Procedeele de tratare a apelor uzate se stabilesc în funcţie de compoziţia apelor şi se bazează pe metode clasice fizico-chimice şi biologice, precum şi pe metode moderne, cum sînt: oxidarea electrochimică, dializa, electrodializa, osmoza inversă, separarea în cîmp magnetic, oxidarea catalitică etc. La stabilirea tehnologiei de epurare se acordă o atenţie deosebită posibilităţilor de recuperare a produselor utile din ape reziduale.

Pentru poluanţii aflaţi în suspensie sub formă coloidală sau dizolvaţi se aplică, de regulă, metode fizico-chimice, cu recuperarea sau îndepărtarea impurificatorilor din ape prin operaţii de precipitare, floculare, sedimentare şi filtrare.

Activitatea de cercetare a condus la tehnologii de epurare bazate pe precipitarea selectivă a poluanţilor şi separarea acestora. Astfel, prin tratarea apelor uzate cu conţinut de ioni ai metalelor grele din grupa actinidelor, printr-o tehnică simplă, se îndepărtează, prin precipitare, complet din apă metalele respective, asigurîndu-se concomitent şi valorificarea acestora din precipitatul obţinut.

Prin metode de precipitare dirijată în trepte succesive, aplicate apelor reziduale cu ioni de zinc, provenite de la obţinerea fibrelor artificiale din celuloză, sau din alte procese de sinteză organică se poate realiza recuperarea zincului şi reintroducerea în proces cu randamente de peste 98%, eliminîndu-se apariţia unor complecşi solubili.

Un alt exemplu edificator îl constituie epurarea apelor cu săruri anorganice sau organice ce conţin mercur în diverse stări de valenţă. Aplicînd metode de lucru în medii reducătoare, la *p*H controlat, este posibilă epurarea apelor şi recuperarea mercurului metalic, cu randamente de peste 99,9%.

Aceeaşi tehnică de lucru se poate aplica la epurarea apelor reziduale cu conţinut de metale grele (Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Mo, V, Zn, Cu, Cd etc.), cu valorificarea acestora. Tehnologiile respective au o importanţă din ce în ce mai mare pe măsura epuizării resurselor de minereuri naturale.

CORNELIU CRAIU, director, Institutul de cercetări şi proiectări pentru epurarea apelor reziduale — Bucureşti.

Un domeniu relativ nou în epurarea apelor reziduale îl constituie aplicarea procedeelor chimice catalitice de tip redox. Mecanismul schematic al catalizei în reacții de oxido-reducere poate fi redat astfel:

$$Ox_1 + \text{Cat-red} \longrightarrow Red_1 + \text{Cat-ox}$$
$$Red_2 + \text{Cat-ox} \longrightarrow Ox_2 + \text{Cat-red}$$

Sensul și viteza reacțiilor redox, precum și posibilitățile de accelerare în prezența catalizatorilor constituie criterii de bază pentru selectarea și folosirea acestora în procesele de epurare chimică catalitică a apelor.

Cataliza chimică poate fi aplicată, în esență, tuturor impurificatorilor organici complecși, sau pentru reducerea metalelor grele, oxidarea sulfurilor, sulfiților etc.

Avantajele catalizei sînt în general, cunoscute — condiții mult mai puțin severe de temperatură și presiune, timp scurt în comparație cu transformările echivalente în absența catalizatorilor, sau cu diverse procedee de biosinteză.

Catalizatorii utilizați în cataliza omogenă și eterogenă pentru epurarea și tratarea apelor sînt săruri ale metalelor de tipul Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Cu etc., precum și diverși suporți impregnați cu metale și oxizi de metale. Agentul oxidant cel mai avantajos este aerul barbotat sau introdus cu aeratoare de suprafață, asigurînd o contactare eficientă între poluant — catalizator — oxigen.

În general, reacțiile de distrugere catalitică a poluanților toxici din ape sînt rapide, necesitînd volume mici de utilaje și consum redus de reactivi, combustibil și energie, micșorînd cheltuielile de epurare și costul produselor de bază de la care provin apele uzate.

Dacă pînă în prezent procedeele cunoscute de oxidare a sulfurilor din apele reziduale, prezentau dezavantajul unor însemnate consumuri de energie și al unor perioade lungi de timp cu randamente mici, prin aplicarea unor sisteme catalitice se elimină aceste dezavantaje asigurînd o epurare avansată, cu oxidarea sulfurilor și sulfiților la sulfații respectivi, într-un timp de maximum 30 min. Condițiile de lucru sînt: sistem catalitic bicomponent, agentul de oxidare fiind oxigenul din aer, temperatură și presiune normale, *p*H controlat.

Randamentul metodei de oxidare catalitică a ionului S^{2-} depășește 99,9%. Aplicațiile acesteia sînt multiple și cuprind: domeniul epurării apelor și gazelor reziduale de combinațiile S^{2-}, al purificării gazelor naturale, a celor din rafinării, petrochimie, cocserii și din industria firelor și fibrelor celulozice. Rezultate promițătoare s-au obținut și la purificarea de combinațiile organice ale S^{2-} a fracțiunilor de la prelucrarea țițeiului și a produselor lichide de la cocsarea cărbunilor.

Metodele clasice de eliminare a combinațiilor S^{2-} sînt greoaie, cu mari consumuri de reactivi și energie, fără să atingă grade avansate de purificare.

O problemă cu mari implicații economice și ecologice o constituie și epurarea ionului cian provenit din diverse procese tehnologice industriale, care în prezent este distrus cu hipoclorit și sulfat feros. De fapt, în acest caz apele se epurează de ionul cian și se încarcă cu alte săruri. Și în aceste cazuri se poate aplica cataliza omogenă cu rezultate surprinzătoare și cu efecte economice deosebit de favorabile.

Reacțiile de principiu pentru distrugerea ionului cian sînt următoarele:

$$CN^- + O_2 \xrightarrow[\text{(din aer)}]{RX} OCN^-$$

$$OCN^- + 2H^+ + H_2O \longrightarrow CO_2 + NH_4^+$$

în care RX este complexul catalitic.

În domeniul apelor reziduale, un poluant des întîlnit este fenolul. Pentru epurarea apelor cu fenol în prezent se aplică procedee biologice cu bune rezultate. Totuși aceste procedee sînt lente și necesită un mare volum de investiții și consumuri energetice. Procedeele catalitice de oxidare a fenolului din apele reziduale necesită timpi scurți de oxidare, la temperatură și presiune normale și la *p*H controlat. Datorită vitezei mari de oxidare catalitică, instalația necesară reprezintă un volum redus de investiții, iar consumurile de catalizatori și agent de oxidare sînt foarte mici în comparație cu procedeul biologic.

Cataliza omogenă în epurarea apelor reziduale se poate aplica cu importante efecte economice, la tratarea apelor reziduale de la sinteza acrilonitrilului prin oxiamonoliza propenei. Apele de proces din această tehnologie sînt foarte toxice datorită acrilonitrilului, acetonitrilului, propionitrilului, acroleinei etc. Pe plan mondial aceste ape sînt incinerate cu un important consum de combustibil.

Sistemul de epurare prin cataliză poate fi aplicat și pentru epurarea apelor toxice rezultate de la sinteza pesticidelor, a unor coloranți și medicamente și care în prezent sînt incinerate. Efectele economice sînt importante nu numai la investiții dar și în exploatarea instalațiilor.

Tehnologiile enunțate sumar în acest material au un caracter de noutate, iar mecanismele de reacție sînt specifice și caracterizate de condițiile și natura poluanților.

Așa cum rezultă sistemele catalitice de epurarea apelor reziduale, cu sau fără, recuperarea produselor poluante oferă soluții tehnice simple, economice și care vizează o tehnică de vîrf a viitorului în acest domeniu.

Bibliografie

1. NENIȚESCU, C.D. Chimie generală, Ed. didactică și pedagogică, 1979.
2. RIPAN, R., POPPER, E., LITEANU, C., Chimie calitativă, Ed. tehnică, 1957.
3. BLOK, N. I., Analiza chimică calitativă, Ed. tehnică, 1955.
4. ALEXEEV, V., Analyse calitative, Moscova, 1970.
5. POPA, GR. PARALESCU, L. A., Chimie analitică, Ed. tehnică, 1977.
6. CHARLOT, G. Cours de chimie analitique general, Paris, 1967.
7. POURBAIX, M. Atlas d'equilibres electrochimiques, Paris, 1963.

recenzii

V. DRĂGUȚAN, A. T. BALABAN și M. DIMONIE: **Metateza olefinelor și polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor.** Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1981, 254 pag.

Lucrarea celor trei autori, cunoscuți specialiști în domeniul chimiei organice, tratează reacția de metateză a olefinelor, care constă în transformarea acestora în alte olefine. Această reacție, relativ nouă în chimia organică, a fost descoperită în 1964 în fază eterogenă, și în 1967 în fază omogenă. Reacția a fost extinsă la acetilene și la alți compuși organici nesaturați găsindu-și imediat aplicabilitatea în industrie.

Lucrarea, sub forma unei monografii unitare, reprezintă o premieră nu numai în țara noastră, ci și pe plan mondial. Bazată atît pe o bogată bibliografie, peste 1 000 de lucrări citate, inclusiv din anul 1980, cît și pe contribuția originală a autorilor, lucrarea acoperă exhaustiv întregul domeniu al reacției de metateză. Întregul material este divizat în opt capitole. În primul capitol, introductiv, se tratează istoricul, procesul și tipuri de reacție. În capitolul doi sînt prezentate condițiile de reacție, sistemele catalitice și parametrii de reacție. Capitolul trei descrie reacțiile de metateză, ca: metateza olefinelor aciclice, metateza acetilenelor, metateza dienelor aciclice, metateza cicloolefinelor, reacția de cometateză. Capitolul patru se ocupă de polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor, ca: polimerizarea olefinelor monociclice, polimerizarea olefinelor biciclice, polimerizarea olefinelor policiclice, copolialchenameri din cicloolefine. Capitolul cinci, referitor la aspectele termodinamice, tratează reacția de metateză și polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor. În capitolul șase se analizează cinetica și mecanismul reacției. Trebuie precizat că în ultimele două capitole autorii aduc unele contribuții originale. Capitolul șapte se ocupă de stereochimia reacției trecîndu-se în revistă metateza olefinelor aciclice și polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor. În capitolul opt, „Valorificarea metatezei și polimerizări prin deschidere de inel" se trec în revistă aplicațiile practice ale obținerii prin sinteză a olefinelor, a benzinelor cu cifră octanică ridicată, noi posibilități de obținere a olefinelor, sinteza acetilenelor, sinteze de macrocicluri, catenani, noduri și rotoxani, de polialchenameri și alte aplicații. La sinteza polialchenamerilor se insistă asupra obținerii unor elastomeri stereospecifici asemănători cauciucului natural prin polimerizarea cu deschidere de ciclu.

Monografia este ilustrată cu numeroase diagrame, tabele, figuri, scheme și fluxuri tehnologice.

Bibliografia este citată la sfîrșitul fiecărui capitol.

Lucrarea, prin specificul ei, se adresează specialiștilor din domeniul chimiei organice, al polimerilor și al petrochimiei. Ea poate fi studiată de studenții din învățămîntul superior cu profil chimic și petrochimic și de alte categorii de specialiști care vor să fie la curent cu progresele din chimia organică modernă.

C. A. COCIAȘU

V. PANY, O. JECESNIAC, Al. COMAN și I. VARGA: **Cartea operatorului din industria îngrășămintelor azotoase.** Ed. tehnică, București, 1981, 423 pag.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei de îngrășăminte și menținerea la nivelul mondial a indicatorilor tehnico-economici de exploatare a instalațiilor necesită un număr mare de cadre de specialitate cu o calificare corespunzătoare la toate nivelele.

Formarea cadrelor de nivel mediu, respectiv a operatorilor chimiști care exploatează și supraveghează funcționarea acestor instalații, este o sarcină importantă și de mare răspundere în sprijinul căreia această carte își aduce pe deplin contribuția.

Pe lîngă cunoștințele specifice tehnologiei procesului, lucrarea prezintă și cunoștințele de bază dintr-o serie de domenii, ca: aparatură de măsură, control și automatizare, mecanică de întreținere și reparații, exploatarea agregatelor speciale, analize de laborator, probleme de coroziune, de ape reziduale etc.

Partea întîi a cărții prezintă operațiile de bază efectuate de operatorul chimist din industria azotului, operații și deprinderi fără de care operatorul chimist din această industrie nu ar face față solicitărilor la locul de muncă. Sînt prezentate operațiile tehnologice din industria îngrășămintelor azotoase, pornirea și oprirea unor utilaje specifice acestei industrii (diferite tipuri de compresoare, pompe, transportoare etc.), punerea în funcțiune și oprirea unor trasee tehnologice, disciplina tehnologică și de muncă. De asemenea sînt descrise operațiile de întreținere și reparații ale utilajelor și ale traseelor tehnologice, aparatele de măsură, control și reglare automată a parametrilor tehnologici, depozitarea și livrarea produselor, alimentarea cu energie și controlul tehnic de calitate.

Partea a doua tratează fabricarea acidului azotic diluat, intermediar de bază în industria îngrășămintelor azotoase. Într-un capitol de generalități sînt descrise proprietățile fizico-chimice ale acidului azotic, materiile prime folosite la fabricarea sa și principalele tipuri industriale de acid azotic. Sînt prezentate procedeele și fazele de fabricație a acidului azotic, tehnologiile și instalațiile de fabricare a acestuia. Sînt descrise de asemenea procesele și instalațiile de oxidare catalitică a amoniacului, sistemele de absorbție a oxizilor de azot și de recuperare a căldurii de reacție de la oxidarea amoniacului.

Este discutată influența diferiților factori asupra reacției de oxidare a amoniacului (influența presiunii, influența compoziției catalizatorului și a amestecului supus oxidării, influența impurităților chimice și influența formei și materialului de construcție a aparaturii de contact), precum și influența unor factori asupra absorbției oxizilor de azot (influența temperaturii, presiunii, volumului liber al instalației și influența gazelor).

În partea a treia se tratează fabricarea îngrășămintelor azotoase, ureea și azotatul de amoniu. Mai întîi sînt prezentate proprietățile fizico-chimice ale ureei și ale azotatului de amoniu, variația acestor proprietăți în funcție de diferiți factori, aspectele legate de stabilitatea termică și de capacitatea de explozie, precum și proprietățile agrochimice.

Sînt caracterizate materiile prime folosite și descrise procesele, fazele și operațiile tehnologice de fabricare a ureei și azotatului de amoniu, utilajele și instalațiile corespunzătoare, particularitățile și regimul optim de funcționare a acestor instalații.

Utilitatea practică a cărții crește prin prezentarea modului de exploatare a instalației și a modului de intervenție și acționare în situația unor posibile deranjamente care necesită sau nu oprirea instalației, precum și a normelor de tehnica securității și protecția muncii. De asemenea prezentarea manevrelor și operațiilor necesare pentru pornirea, oprirea și funcționarea instalațiilor și utilajelor este făcută în ordinea cronologică cerută de regimul optim de lucru. Prin expunerea schematică a tehnologiilor, a schițelor de aparate și utilaje, a diferitelor diagrame și tabele crește gradul de înțelegere a problemelor discutate. Sub această structură și mod de elaborare, și dat fiind nivelul de tratare, cartea se adresează îndeosebi operatorilor chimiști din industria azotului, dar poate fi de un real folos și elevilor din școlile profesionale și din liceele de specialitate, precum și tehnicienilor și maiștrilor ce se pregătesc sau lucrează în acest domeniu.

D. ȘOTCĂ

* * *

SORIN ROŞCA
CONSTANTIN LUCA

Integrare învăţămînt—cercetare—producţie

D.C.37:001.891:66

During the last years, higher education for chemistry has undergone a significant transformation which made possible the improvement and modernization of its contents in order to meet the necessity of training the staff required for the development of the national economy and especially for the chemical industry. It was developed an integrated education providing a combination between the wide background training and the professional specialization in accordance with the present structure and the prospects of development for the chemical output in our country. A significant feature of this modernization is the introduction on a wide scale of the scientific research and production activities as training and education methods for the students. By integrating research and production, the teaching staff concentrates the efforts towards the solutioning of the objectives of major interest in the development of production and chemical science in our country.

Д.К.37:001:891.66

Высшее химическое образование претерпевало в последние годы значительное изменение которое дало возможность усовершенствовать и модернизировать его содержание, в соответствии с необходимостью обеспечить нужные развитию народного хозяйства, в частности химической промышленности кадры. Организовано интегрированное образование, обеспечивающее сочетание подготовки широкого профиля с профессиональной специализацией, в соответсвии с сегодняшцией структурой и перспективным развитием химического производства в нашей стране. Характеристика первостепенного значения этой модернизации заключается в введении в широком масштабе исследовательской и производственной деятельности как метода образования и воспитания студентов. Интеграцией образования с исследовательской и производственной деятельностью обиспечивается сосредоточивание усилий преподавательского состава в направлении решения объектов первостепенной важности развития химического производства и науки в нашей стране.

Activitatea instructiv-educativă ocupă un loc prioritar în sistemul activităţilor umane. Obiectivul ei reprezentîndu-l omul, iar scopul final fiind formarea omului nou ca agent al acţiunilor umane eficiente, activitatea instructiv-educativă trebuie să fie simultană, iar în unele etape chiar să premeargă celorlalte tipuri de activităţi sociale: productivă, organizaţional-administrativă, de creaţie a valorilor spirituale etc. Aceasta constituie de altfel una dintre trăsăturile specifice ale proceselor mutaţionale în domeniile civilizaţiei materiale şi culturii spirituale. Procesul de edificare a societăţii socialiste multilateral dezvoltate, trebuie să fie, în consecinţă, pregătit printr-o nouă concepţie în domeniul sistemului de învăţămînt şi educaţie.

Produsul activităţii instructiv-educative, cu caracterul său dublu dimensional:

— omul cu personalitate multilaterală, posesor al unui orizont valoric superior;

— omul competent profesional, creator de valori materiale şi spirituale,

constituie modelul specialistului conştient, angajat, în contact permanent şi transformator, cu realitatea naturală, socială şi cu el însuşi.

SORIN ROŞCA, conferenţiar şi CONSTANTIN LUCA, profesor, Institutul politehnic-Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică.

Acestea sînt conceptele care stau la baza sistemului nostru educaţional, la baza politicii partidului şi statului nostru în domeniul învăţămîntului.

Acţiunea concretă din ultimii ani a integrării învăţămîntului cu cercetarea şi producţia, nu constituie deci un simplu corectiv al neajunsurilor pe care le prezintă un învăţămînt abstract şi formal, ci are o semnificaţie mult mai profundă, cu o largă rezonanţă revoluţionară.

În numeroase expuneri, bazate pe o analiză profund ştiinţifică, secretarul general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, abordînd ideea integrării într-o concepţie revoluţionară, a definit într-o viziune clară noua linie de orientare a întregii activităţi instructiv—educative, a conturat magistral sfera şi conţinutul învăţămîntului integrat în realităţile sociale ale epocii contemporane, a precizat totodată scopul final al activităţii în sistemul nostru educaţional. „Întregul proces de pregătire a şcolii superioare — se arată în Programul partidului — trebuie astfel organizat încît profesorii şi studenţii să participe atît la activitatea de învăţămînt, cît şi la cercetare şi producţie, facultăţile devenind puternice centre de învăţămînt, cercetare şi producţie, capabile să aducă o contribuţie însemnată la dezvoltarea generală a societăţii". Rezultă în mod clar, din aceste prevederi, că efortul instructiv edu-

cativ depus în cadrul procesului de integrare, ca de altfel în orice altă activitate socială, trebuie să răspundă unor criterii de eficienţă din punct de vedere social — economic. Datorită specificului său, activitatea instructiv-educativă nu poate fi exprimată prin mărimi absolute. În mod firesc, nici eficienţa procesului de integrare nu poate fi exprimată prin cifre, de felul celor practicate cu cîţiva ani în urmă în unele institute şi facultăţi cum ar fi numărul de studenţi detaşaţi pentru activităţi productive în unităţi industriale, fără referire la calitatea acestor activităţi sau numărul şi valoarea contractelor realizate de o facultate sau de o catedră.

Învăţămîntul, îndeplinind o funcţie socială, este firesc ca efortul acestuia să fie raportat la efectele sale sociale. Ca urmare, eficienţa învăţămîntului integrat trebuie apreciată prin contribuţia pe care specialiştii formaţi în facultate, cît şi cadrele didactice însăşi, o aduc la dezvoltarea economiei naţionale. În ultimă analiză, eficienţa integrării se reflectă în nivelul şi cotele la care se situează domeniul considerat. Evident, pentru reversul problemei, neeficienţa învăţămîntului într-un domeniu sau altul, manifestată prin lipsa de progres, responsabilitatea revine, dacă nu în totalitate, în mare măsură şi facultăţii sau catedrei care a girat pregătirea şi promovarea specialiştilor în domeniu. Fără îndoială, asemenea stări de lucruri se manifestă în primul rînd acolo unde nu există legături strînse, colaborare reciprocă, între specialiştii din învăţămînt, cercetare şi producţie. Rezultă de aici calea concretă de realizare a procesului de integrare, înţelegînd că sfera factorilor cărora le revine sarcina integrării şi răspunderea pentru eficienţa acestei acţiuni depăşeşte sfera catedrei sau a facultăţii. În procesul instructiv-educativ integrat un rol însemnat îl au unităţile de cercetare şi de producţie. În acest mod a fost înţeleasă noţiunea de integrare învăţămînt—cercetare—producţie în domeniul chimiei.

Recunoscînd rolul hotărîtor pe care îl ocupă cercetarea ştiinţifică şi pregătirea cadrelor pentru dezvoltarea şi afirmarea fiecărei ramuri economice, putem considera marile înfăptuiri ale chimiei româneşti ca indispensabil legate de aportul efectiv şi eficient al cercetării ştiinţifice proprii. Odată cu înfiinţarea Institutului central de chimie, organizat pe baza concepţiei ştiinţifice moderne promovată de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, au fost grupate toate institutele de cercetare şi proiectare, centrele şi laboratoarele de cercetare, precum şi catedrele de specialitate din învăţămîntul superior de chimie. S-a realizat astfel forma organizatorică, model al integrării, asigurîndu-se totodată un profund caracter novator, fapt care a condus la elaborarea de procese tehnologice de înaltă tehnicitate, competitive pe plan mondial. Această concentrare şi corelare a eforturilor a făcut posibil ca cea mai mare parte din producţia industriei chimice să fie obţinută în instalaţii realizate pe bază de tehnologii originale ale cercetării româneşti.

În acest cadru unitar a fost realizată şi integrarea învăţămîntului superior chimic cu cercetarea şi producţia din ramura chimiei atît în Bucureşti, cît şi în celelalte centre universitare din ţară (Cluj-Napoca, Iaşi, Timişoara), în care Institutul central de chimie are institute şi centre de cercetări, puternice.

Posibilităţi foarte bune de integrare, din punctul de vedere al profilului de specialitate al catedrelor, au existat în Bucureşti, datorită unui număr mare de unităţi de cercetare, ca, de exemplu: Institutul de cercetări chimice, prin Centrul de cercetări pentru materiale plastice, Centrul de chimie fizică, Centrul de cercetări pentru coloranţi, Centrul de chimie organică, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Institutul de enegetică chimică şi biochimică, Institutul de cercetări pentru pesticide, Întreprinderea chimică Dudeşti şi altele. În acest mod, toate catedrele şi colectivele de cadre didactice şi studenţi din Facultatea de tehnologie chimică şi din Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice au avut posibilitatea integrării cu unităţi şi colective de cercetare de acelaşi profil.

Învăţămîntului chimic superior i-a revenit importanta sarcină de a pregăti cadre care să asigure organizarea şi conducerea producţiei industriale, cercetarea pentru modernizarea proceselor tehnologice şi elaborarea de noi tehnologii, proiectarea noilor obiective de investiţie pentru industria chimică şi pentru unele sectoare ale industriilor uşoare şi a materialelor de construcţie.

Paralel cu ampla dezvoltare cunoscută de aceste ramuri industriale s-a realizat un remarcabil progres şi o extindere corespunzătoare a învăţămîntului superior. În cadrul specializărilor tradiţionale s-a făcut simţită preocuparea pentru studierea noilor tehnologii a noilor direcţii de orientarea a cercetării şi producţiei.

Astfel, de exemplu, în cadrul Facultăţii de tehnologie chimică din Institutul politehnic — Bucureşti, în domeniul tehnologiilor organice s-au extins preocupările pentru sinteza fină, elaborîndu-se şi dezvoltîndu-se sinteza de pesticide, cu interesante orientări moderne spre produşi analogi celor naturali, s-a dezvoltat şi modernizat continuu sinteza de coloranţi şi medicamente. În domeniul industriilor anorganice preocupările vizează atît perfecţionări ale proceselor din industriile anorganice ale compuşilor cu azot, sulf şi produse clorosodice, elaborarea unor noi sortimente de produse anorganice (catalizatori, reactivi, schimbători de ioni, produse auxiliare industriei constructoare de maşini), cît şi de îngrăşăminte cu caracteristici speciale. În tehnologia lianţilor şi compuşilor oxidici orientările principale vizează pe de o parte obţinerea unor materiale de mai mare interes tehnic (fibre optice, sticlă fototropă, liante cu rezistenţe iniţiale mari, ceramică pentru electronică), iar pe de altă parte reducerea consumurilor energetice şi industria materialelor de construcţie. Tehnologia compuşilor macromoleculari a păstrat permanent contactul cu dezvoltarea pe plan mondial, într-un ritm superior altor ramuri ale chimiei, fiind în prezent o specializare bine consolidată, cu preocupări de cercetare în domenii de vîrf ale produselor de polimerizare şi policondensare.

Important este faptul că încadrarea în noile orientări, modernizarea conţinutului pregătirii în cadrul diferitelor specializări se realizează nu numai prin preluarea informaţiilor din literatura ştiinţifică

și tehnică mondială, ci mai ales, prin orientarea cercetării proprii spre domeniile moderne, producția științifică originală constituind astfel baza transmiterii cunoștințelor către studenți.

Pregătirea de specialitate în diferite domenii ale tehnologiei chimice este fericit completată cu pregătirea de cadre tehnice specializate în unele domenii importante de aplicații ale chimiei, cum sînt: cele de chimie analitică, cataliză, radiochimie și altele. Absolvenții secției de chimie asigură și fondul de cadre didactice pentru predarea chimiei, în învățămîntul mediu. Alături de cadrele inginerești care asigură pregătirea tehnologică în liceele de specialitate, aceștia sînt pregătiți în facultate pentru a face față cu succes misiunii de mare importanță socială de educatori ai tinerei generații, precum și răspunderii ce o implică prima orientare profesională ce o dau viitoarelor cadre ale industriei și cercetării chimice.

Corespunzător sarcinilor sporite a fost mărit numărul specialiștilor pregătiți în facultate, s-au completat specializările și formele de învățămînt existente cu unele noi. Începînd cu anul universitar 1977/78, au luat ființă specializările de biochimie și de petrochimie. În cadrul specializării de biochimie se pregătesc cadre pentru realizarea unor fabricații industriale prin metode biochimice, proteine, antibiotice, aminoacizi etc., precum și pentru aplicarea acestor metode în alte sectoare tehnice importante cum este, de exemplu, protecția mediului. În cadrul specializării de petrochimie se studiază tehnologiile de valorificare superioară a hidrocarburilor și subproduselor de la uzinele de cocs. Din același an funcționează în cadrul Institutului Național de Chimie din București Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice, avînd un profil mixt mecanochimic, ai cărei absolvenți sînt destinați să asigure continuitatea competențelor între inginerul chimist și inginerul mecanic, referitoare la proiectarea și exploatarea instalațiilor industriale, precum și la dezvoltarea cunoașterii științifice și tehnice în domeniul operațiilor unitare.

Funcționează, în prezent, de mai bine de un deceniu, forma de învățămînt de subingineri creată pentru a răspunde nevoii de pregătire a unor cadre cu calificare superioară mai rapidă, destinate operării proceselor industriale. Atît pentru cursurile de ingineri, cît și pentru cele de subingineri există forme serale de învățămînt cu un conținut — asigurat prin planuri și programe — întrutotul echivalent celui de la cursurile de zi. Acest învățămînt seral, în prezent în curs de dezvoltare și perfecționare sub aspect metodic, este menit să asigure tinerilor muncitori încadrați în întreprinderi din profilul facultății posibilitatea de dobîndire a unei calificări superioare, într-un proces complex de muncă productivă și instruire profesională.

În stabilirea conținutului procesului de instruire a diferitelor categorii de specialiști pregătiți în învățămîntul chimic superior, orientarea fundamentală o constituie realizarea unui raport judicios între pregătirea generală și cea de specializare. Pornind de la necesitatea asigurării unei pregătiri cu profil larg, care să confere absolventului posibilitatea adaptării rapide și eficiente la modificările de tehnologie impuse de introducerea rapidă a progresului tehnic, adaptarea la locuri de muncă diferite — ambele necesități caracteristice ale industriei chimice din țara noastră — planurile de învățămînt prevăd o solidă pregătire generală, unitară pentru diferitele specializări. Aceasta este constituită în principal, din discipline științifice fundamentale (matematică, fizică, chimie, biologie) din discipline de pregătire tehnică de bază (mecanică și elemente de inginerie mecanică, electrotehnică, electronică, aparate de măsură și control, automatizare etc.) din discipline de inginerie chimică (în primul rînd fenomene de transfer, disciplina de bază din această categorie) precum și științe economice și sociale.

Ponderea acestei pregătiri unitare este, de exemplu, pentru specializările din forma de învățămînt de ingineri, de circa 80%. Specializarea profesională, necesară pentru instruirea în metodele de lucru specifice fiecărui domeniu ca și pentru cunoașterea realizărilor tehnologice actuale în diferitele ramuri mari ale industriei, este realizată prin discipline tehnologice de ramură, prin studiul ingineriei reacțiilor și reactoarelor specifice acestor fabricații, precum și prin activitatea practică individuală a studentului în producție și în munca de cercetare, proiectare.

Planurile de învățămînt și programele analitice — documente fundamentale ale procesului de pregătire profesională, supuse permanent analizei și dezbaterii pentru perfecționare — reflectă importante modificări aduse în ultimii ani pe linia modernizării conținutului procesului de pregătire.

Conținutul programelor analitice, elementul cel mai mobil al procesului de învățămînt, arată că, practic în fiecare an, apar restructurări, îmbunătățiri care vizează în primul rînd introducerea noilor cunoștințe, teorii, metode și procedee de lucru. Studenții învață azi în facultate metode și tehnici care nu existau în trecutul nu prea îndepărtat; se deprind și folosesc curent limbajul și puterea programării și calculatoarelor; tratează probleme de automatică și electronică; folosesc metode de investigare moderne și eficiente, cum sînt rezonanța magnetică nucleară, rezonanța electronică de spin, spectroscopia de masă și optică de toate tipurile, cromatografia de gaze și lichide și multe alte metode; abordează probleme de proiectare industrială, optimizare și modelare pe baza unui aparat matematic de înalt nivel; efectuează sinteze din ce în ce mai complexe, de cele mai multe ori cu rezultate comparabile sau superioare celor descrise în literatură.

O problemă de maximă importanță pentru perfecționarea procesului de instruire o constituie definirea și îndeplinirea obiectivelor ce și le propune acest proces. Este bine cunoscut faptul că principiul de instruire se bazează pe transmiterea cunoștințelor și deprinderilor profesionale printr-o serie de discipline. Fiecare din acestea reprezintă un sistem unitar structurat și organizat, avînd obiective explicite care încearcă să detașeze din ansamblul complex al problemelor reale, numai acele aspecte care interesează disciplina respectivă: o disciplină chimică urmărește în principal metode de analiză, alta urmărește sinteza și descrierea proprietăților substanțelor,

altele tratează aplicațiile tehnologice, echipamentele industriale, metodele de calcul etc. O astfel de divizare în obiective explicite, ușor de înțeles, reprezintă după cum o arată o lungă experiență calea cea mai eficientă de învățare. Este o modalitate de lucru sistematică, de mare productivitate pentru că un cadru didactic instruiește simultan mai mulți studenți și asigură formarea unui personal de instruire de înaltă specializare, capabil de a aborda în profunzime și ca atare de a dezvolta domeniul respectiv.

Pe de altă parte, o astfel de instruire, care nu s-ar preocupa și de legarea într-un tot unitar, firesc, a cunoștințelor transmise, ar prezenta carențe grave tocmai prin îndepărtarea de realitate care nu pune probleme strict delimitate în cadrul care formează obiectul unei discipline (și adesea chiar a unei specializări), ci ridică probleme complexe pentru a căror rezolvare trebuie să coopereze adesea armonios cunoștințele de sinteză, analiză, calcul tehnologic și economic etc. De aceea, o problemă majoră de care se ocupă învățămîntul superior o constituie stabilirea unor obiective implicite, a unor probleme complexe așa cum apar ele în realitatea practicii profesionale a viitorilor specialiști și instruirea studenților în metodologia de rezolvare a acestora. Astfel de sarcini sînt abordate în măsură din ce în ce mai mare prin structura multor discipline. Cea mai importantă măsură ce a fost aplicată o constituie însă, fără îndoială, introducerea muncii de cercetare și proiectare ca program obligatoriu de instruire. Începînd din anul IV și devenind predominat în anul V (la care ponderea atinge circa 75% din totalul activităților), studenții sînt instruiți sistematic în metodologia muncii de cercetare și proiectare, obiectivele lor fiind de această dată desprinse direct din planul de cercetare al catedrei. Aceasta înseamnă cel mai adesea încadrarea studentului, alături de cadrul didactic îndrumător — cu care își împarte locul de muncă în laborator sau atelierul de proiectare — în munca de rezolvare a unor probleme puse de producția chimică și coordonate de Institutul central de chimie. Pe această cale se realizează instruirea studenților în cercetare și proiectare pentru industria chimică aceștia dobîndind o calificare profesională și educație în spiritul înnoirii, perfecționării tehnologice al căutării soluțiilor cele mai eficiente, un spirit care va trebui să domine ulterior exercitarea profesiei lor, fie în calitate de conducători tehnici și organizatori ai producției fie ca cercetători sau proiectanți.

Realizarea acestei instruiri, prin obiectivele cele mai actuale abordate de catedre, în colaborare cu institutele de cercetare și proiectare, cu care sînt integrate, constituie cea mai bună garanție a contactului cu necesitățile economiei. Evident, nici un moment nu este pierdut din vedere obiectivul formativ, dezideratul ca viitorul specialist să poată desfășura independent o activitate de cercetare, să știe să abordeze și să rezolve ulterior astfel de probleme.

Toți cei care participă la această formă esențială de instruire a studenților — cadre didactice, cercetători din institute și centre de cercetare ale Institutului central de chimie — știu că este o muncă de mare răspundere, ce trebuie desfășurată cu răbdare și perseverență. În același timp, se constată cu satisfacție progrese remarcabile. În ultimul timp, așa cum o dovedesc proiectele și lucrările absolvenților, sesiunile cercurilor științifice studențești, studenții dovedesc o mai bună însușire a metodei științifice de lucru, prezintă soluții judicios adoptate pe baza unui volum important de cercetări experimentale, vădesc cunoștințe temeinice privind organizarea acestor experimentări și interpretarea lor. Numărul celor care se disting în aceste activități este cu mult superior celui înregistrat în urmă cu 10—15 ani.

* * *

recenzie

M. W. RANNEY: Synthetic Oils and Additives for Lubricants. Advances Since 1977. **Uleiuri sintetice și aditivi pentru lubrifianți. Realizări după 1977.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A. 1980, 409 pag.

Această lucrare este volumul nr. 145 din seria Chemical Technology Review, editată de NDC și reprezintă o continuare a cărții „Lubricant Additives — Recent developments", publicată în 1978, completată cu date noi privind uleiurile sintetice. Sînt prezentate informații din peste 260 brevete S.U.A., înregistrate în intervalul ianuarie 1978—iulie 1979, privind subiectul abordat.

Primele patru capitole tratează despre aditivi, avînd în vedere acțiunea diferențiată a acestora, după cum urmează:

— dispersanți și detergenți;
— pentru mărirea indicelui de viscozitate, pentru scăderea punctului de congelare și multifuncționali;
— antigripanți;
— inhibitori de oxidare și de coroziune.

Aditivii dispersanți și detergenți sînt prezentați grupat, în funcție de natura chimică a componentei de bază: derivați ai anhidridei succinice, poliolefine modificate, derivați fenolici, naftenați, fenolați și sulfonați metalici etc. Pentru fiecare compus care are rol de aditiv se arată sursa informației (autorii, numărul brevetului, proprietarul), structura chimică a compusului și modul de obținere, încercările eficienței în calitate de aditiv prin descrierea amănunțită a experimentărilor, efectele produse. Din punctul de vedere al prezentării, un asemenea mod descriptiv este puțin atrăgător, însă are avantajul obținerii unei informații complete și cu un consum redus de timp, desigur, pentru cei inițiați în domeniu. Față de cele cunoscute pînă la elaborarea cărții, se remarcă un interes relativ mărit pentru noile aplicații ale unor polimeri (ca atare sau modificați), în calitate de aditivi cu diferite funcțiuni.

Următoarele patru capitole sînt destinate prezentării uleiurilor (lubrifianților) sintetici, în succesiunea:

— lubrifianți pentru prelucrarea metalelor;
— compoziții de lubrifianți solizi;
— compoziții de unsori consistente;
— lubrifianți speciali, inclusiv procesele pentru care sînt destinați.

Surprinde, în mod favorabil, sub aspectul utilității, diversitatea naturii constituenților lubrifianților sintetici și căile de rezolvare a ungerii în condiții extreme, în cazuri particulare.

Lucrarea este de mare interes pentru cercetătorii științifici care lucrează în domeniul sintezelor și încercărilor de noi aditivi și lubrifianți sintetici, prin volumul de informații de actualitate, prin posibilitățile de comparație și de inspirație ce le oferă.

I. OPRIȘ

ALEXANDRU T. BALABAN

Realizări ale învățămîntului românesc în chimia organică

D.C. 37:547

The main steps in the development of organic chemistry in Romania are described. The "founding fathers", Petru Poni in Jassy and Constantin I. Istrati in Bucharest, were the first to have combined university teaching with scientific research, posing thereby the bases of the organic-chemical research schools in the first two Romanian institutions of higher learning. After 1919, two other such institutions were created in Cluj and Timişoara, and after 1950 the first research institutes and research centres were founded in our country, in the four cities mentioned above, as well as within large industrial chemical factories. The results of the Romanian organic chemical research are reviewed starting with those of the main promoters in the past (C. D. Nenițescu, E. Angelescu, D. Rădulescu, I. Tănăsescu, C. V. Gheorghiu, A. Ostrogovich, I. Matei, L. Edeleanu, H. Vasiliu. etc) and insisting especially on recent results which tend to unify teaching with research and production.

Д.К. 37:547

Описываются главные этапы развития органической химии в Румынии. Великие предшественники (Петру Пони в Яссах, Константин И. Истрати в Бухаресте) были первыми, сочетавшими университетское образование с научно-исследовательской деятельностью, положившими основы школ органической химии в первых двух румынских вузах. После 1919 года были основаны еще два вуза, в городах Клуж и Тимишоара, а после 1950 года основаны первые научно-исследовательские химические институты и центры в нашей стране, как в названных городах, так и при некоторых больших химических комбинатах. Дается обзор научно-исследовательских достижений по органической химии в нашей стране, начиная с главных деятелей прошлого (К. Д. Неницеску, Е. Анджелеску, Д. Рэдулеску, И. Тэнэсеску К. В. Георгиу, А. Остроговић, И. Матей, Л. Еделяну, Х. Василиу и др.) и подчеркивая особо недавние достижения, сочетающие образование с исследовательской и производственной деятельностью.

Precursorii (pînă la sfîrșitul sec. XIX)

Multe îndeletniciri chimice au o lungă tradiție în țara noastră: vinăritul, tăbăcăria, lumînăritul, vopsitoria se pierd în negura veacurilor; industria hîrtiei datează din secolul al XVI-lea, a săpunului din secolul al XVII-lea iar extragerea țițeiului este atestată tot atunci, fiind prima din Europa. Totuși înscrierea unor nume românești în patrimoniul științei chimice universale nu a putut începe decît după actul Unirii și înființării primelor universități românești (Iași, 1860; București, 1864).

Ștefan Micle (1820—1879), inginer diplomat la Viena, a predat la Iași chimia și fizica, iar *Alexe Marin* (1814—1895), după o specializare la Paris, a predat la București chimia și alte discipline, totalizînd peste 60 de ani de activitate didactică. Date fiind multiplele lor obligații de a organiza prima dată un învățămînt superior, ei au fost exclusiv pedagogi, scriind numeroase cursuri și manuale pentru toate formele de învățămînt, și traducînd în românește unele cursuri străine.

Începuturile chimiei românești (prima treime a sec. XX)

Primii savanți care au efectuat cercetări în chimia organică în România și au inițiat nucleele viitoarelor școli sînt Petru Poni, la Iași și Constantin I. Istrati, la București. *Petru Poni* (1841—1925) a studiat chimia la Paris, a fost profesor de liceu și la Academia Mihăileană (1866—1878), iar apoi la Universitatea din Iași (1878—1911). El a redactat manuale de fizică și de chimie pentru liceu, a organizat primele laboratoare și reviste științifice și a început cercetări privind bogățiile solului, și anume: mineralele, petrolul, apele minerale: studiile sale privind compoziția fracțiunilor petroliere l-au dus la demonstrarea experimentală a faptului că aromatele din petrol nu se formează în timpul distilării ci există în țițeiul nativ. El a studiat și nitrarea alcanilor în scopul analizei semicantitative a hidrocarburilor aromatice. A înființat „Analele științifice ale Universității din

ALEXANDRU T. BALABAN, profesor, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

Iaşi" care apare şi azi. A fost de mai multe ori ales preşedinte al Academiei române. Ca ministru al învăţămîntului, fiind el însuşi fiu de ţăran, a uşurat accesul la învăţătură pentru copiii talentaţi ai ţăranilor. Catedra de chimie pe care o ocupa P. Poni a fost scindată în 1892, creîndu-se o catedră de chimie organică, pe care a ocupat-o prin concurs *Anastasie Obreja* (1864—1937), care a studiat la Politehnica din Zürich (clasificîndu-se la absolvire pe locul 1, înaintea colegului său A. von Werner), iar apoi a rămas ca asistent la catedra lui Hantzsch şi Treadwell, unde şi-a dat doctoratul în 1891, cu o teză privind compuşii heterociclici. Cercetările sale s-au referit, în special, la chimia heterociclilor (carbazol, chinaldină, piridină, oxazoli) şi a oximelor. A. Obreja a predat şi primele cursuri de chimie a petrolului şi de chimie tehnologică, începînd din anul 1906.

Constantin I. Istrati (1850—1918), după ce studiază medicina, pe care o practică pentru răniţii români şi turci în timpul Războiului de Independenţă, studiază chimia la Paris, unde îşi ia în 1885 doctoratul sub conducerea lui Ch. Friedel. În 1887 a ocupat catedra de Chimie organică a Facultăţii de ştiinţe din Bucureşti unde a organizat primele laboratoare şi a efectuat primele cercetări concretizate în corelări ale punctelor de fierbere pentru derivaţii halogenaţi, în descoperirea unor noi coloranţi, pe care i-a numit « franceine », a izomerizării *para*-diclorbenzenului în *meta*-diclorbenzen. A studiat compoziţia chimică a petrolului, ozocheritei, chihlimbarului, plutei. A redactat o carte de chimie care a fost de multe ori reeditată (ulterior împreună cu colaboratorul său, G. G. Longinescu), dar amintirea lui este în special legată de primul tratat din lume despre nomenclatura chimiei organice, care cuprinde multe idei originale. A fost de mai multe ori ministru (la Învăţămînt şi alte ministere), preşedinte al Academiei române şi a reprezentat ţara noastră la numeroase manifestări naţionale şi internaţionale, de exemplu Expoziţia generală a României în 1906. Împreună cu Poni, a înfiinţat Societatea română de ştiinţe în 1890, cu trei secţii: fizică, chimie, mineralogie, la care s-a alăturat şi o secţie matematică, ce fiinţa sub altă formă. Se ţineau comunicări şi se edita un buletin.

Urmaşul său la catedră a fost profesorul *Ştefan Minovici* (1867—1935), care a susţinut doctoratul la Berlin, cu Emil Fischer, şi care, înainte de a deveni în 1924 profesor de chimie organică la Bucureşti, predase chimia la Facultatea de medicină, crease (cu fratele său, Mina Minovici) bazele Institutului medico-legal şi contribuise la înfiinţarea Facultăţii de farmacie. Generalizările sale privind sinteza oxazolilor şi imidazolilor plecînd de la cianhidrine, precum şi lucrările sale asupra colesterolului (cu M. Vanghelovici) au rămas cunoscute în literatura de specialitate. El a contribuit la organizarea Societăţii de chimie din România, în 1919, a organizat în 1924 primul Congres naţional de chimie, la Sinaia şi în 1925 a VI-a Conferinţă internaţională de chimie pură şi aplicată la Bucureşti.

Se cuvine amintit şi elevul lui Istrati, *Lazăr Edeleanu* (1861—1941), care, după ce şi-a luat doctoratul în Germania, cu o teză de chimie organică, sub conducerea lui A.W. von Hofmann, şi-a concentrat atenţia asupra petrolului românesc. Pentru că acesta conţinea mai multe aromate decît petrolurile străine, lampantul românesc nu se putea exporta; de aceea, Edeleanu a căutat sistematic o metodă de separare a aromatelor din petrol, descoperind că dioxidul de sulf lichid dizolvă selectiv aromatele. Neputîndu-şi valorifica importantul său procedeu în ţară, unde a întîmpinat nenumărate greutăţi, a plecat în Anglia şi apoi în Germania unde s-a stabilit şi unde a înfiinţat societatea « Edeleanu Gesellschaft », cu o filială în S.U.A. Cu cîţiva ani înainte de a muri, a revenit în România pentru a scăpa de prigoana nazistă. Alt român care nu a fost apreciat la început de conaţionalii săi este *Nicolae Teclu* (1839—1916), care a studiat chimia la Viena şi a încercat zadarnic să o profeseze la Braşov şi Bucureşti. A devenit în 1860 profesor de chimie la Academia comercială din Viena şi s-a ocupat în special de flăcări şi de combustia hidrocarburilor, inventînd becul de gaz care îi poartă numele, precum şi un aparat pentru semnalarea automată a prezenţei metanului în minele de cărbuni. Ales ca membru al Academiei române a ţinut în 1879 un discurs de recepţie privind relaţiile între chimia organică şi chimia anorganică, arătînd unitatea legilor care le guvernează. A fost preşedintele comitetului de organizare (din care făceau parte Slavici, Eminescu şi alţi studenţi români la Viena) pentru serbarea de la Putna din 1871.

După Unirea Transilvaniei cu România, în 1919, Universitatea din Cluj a devenit a treia instituţie românească de învăţămînt superior. *Adrian Ostrogovich* (1870—1956), de origine italiană, a susţinut doctoratul cu Ugo Schiff şi a fost chemat în România de C. I. Istrati, al cărui asistent a devenit în 1898. În 1907 devine docent ţinînd la Bucureşti primul examen de docenţă în România. Din 1919 devine titularul catedrei de chimie generală din Cluj, creînd acolo o şcoală de cercetare în domeniul compuşilor derivaţi de la uree, cum sînt biuretul şi triazinele simetrice.

Unul din elevii săi, Dan Rădulescu, a condus catedra de chimie organică din Cluj. *Dan Rădulescu* (1884—1969) şi-a susţinut doctoratul la Berlin şi încă înainte de acea perioadă imaginase o primă sinteză a unor compuşi optic activi fără carbon asimetric, spiranii, pe care i-a preparat. Cu privire la conflictul generat de încercarea de a i se răpi prioritatea acestei descoperiri de către A. Leuchs care superviza lucrările de doctorat din laboratorul berlinez, se pot consulta « Memoriile » lui D. Rădulescu. Cursurile strălucite de chimie organică, bazate pe conceptul de funcţii chimice, şi talentele multiple ale lui Dan Rădulescu nu l-au împiedicat să fie şi un precursor al tendinţei actuale de a baza din ce în ce mai mult chimia organică structurală pe metode fizice; prin cercetările sale asupra relaţiilor dintre structura chimică şi spectrele de absorbţie în vizibil şi ultraviolet, Dan Rădulescu este recunoscut ca un pionier al acestui domeniu. Pensionarea sa prematură în 1942 a făcut, din păcate, ca ultimii 25 de ani din viaţă să nu-i valorifice suficient pentru ştiinţă şi învăţămînt.

Se cuvine amintit, de asemenea, faptul că *Nicolae Costăchescu* (1876—1939), fondatorul şcolii ieşene

de chimia combinațiilor complexe, care studiase la Zürich chimia cu A. Werner, a fost primul care și-a susținut doctoratul în chimie în România, la Iași, în 1905. Împreună cu P. Poni, pe care l-a urmat la catedra de chimie anorganică, a cercetat compoziția petrolului și a gazelor de sondă românești, evidențiind existența unor izoparafine individuale în petrol și arătînd legătura între gazele ce se găsesc în sare, în vulcanii noroioși și în gazele de sondă. Prin tradiție, chimia combinațiilor complexe pe care a inițiat-o la Iași este considerată a fi o parte a chimiei anorganice, dar ea este la fel de strîns legată și de chimia organică. În țara noastră, școala de chimie a combinațiilor complexe întemeiată la Cluj și București de *Gheorghe Spacu* (1883—1955) are realizări deosebite, recunoscute pe plan mondial, în aplicarea acestor combinații la probleme ale chimiei analitice.

Perioada 1930—1950

Așa cum s-a arătat în capitolul precedent, fondatorii de școli și primii lor urmași s-au perfecționat în domeniul chimiei în străinătate, dar o dată reveniți în țară au fost confruntați cu grele probleme privind organizarea și dotarea unor laboratoare, redactarea de cursuri de nivel mediu și superior, ceea ce le lăsa puțin timp pentru activități de cercetare.

Perioada analizată, și îndeosebi cea din anii construcției socialiste, au favorizat expansiunea chimiei, și în special a celei organice, în România prin continuarea dezvoltării învățămîntului, prin înființarea primelor institute de cercetare și, mai ales, prin crearea unei puternice industrii chimice autohtone.

Fără îndoială, cel mai strălucit reprezentant al chimiei organice românești trebuie considerat *Costin D. Nenițescu* (1902—1970). După studii la București, Zürich și München, în 1925, devine, la 23 de ani, doctor-inginer chimist. Teza de doctorat efectuată sub conducerea lui Hans Fischer duce la publicarea unor lucrări în domeniul chimiei pirolului, împreună cu Fischer. Reîntors în țară, lucrează scurt timp la Universitatea din București, ca asistent și conferențiar al profesorului Minovici, apoi predă chimia generală pînă în 1935, cînd devine profesor de chimie organică la secția nou înființată de ingineri chimiști a politehnicii bucureștene, unde a funcționat neîntrerupt 35 de ani. A organizat aici laboratoare la nivelul științei mondiale din acea vreme și, ceea ce este tot atît de important, prin dinamismul și felul magistral în care-și ținea cursurile, a atras în jurul său o pleiadă de studenți și doctoranzi chimiști și ingineri-chimiști. Primele lucrări de cercetare se referă la compoziția petrolului românesc, punîndu-se în evidență acizi și baze organice încă necunoscute pînă atunci. Încă fără precedent în chimia românească, de numele unui român devin legate două noi sinteze ale indolilor, cunoscute sub numele de sinteze Nenițescu și publicate în jurul anului 1930. Cu școala sa de cercetare, Nenițescu deschide o nouă ramură de investigații abordînd reacțiile catalizate de clorură de aluminiu anhidră în chimia compușilor alifatici. Împreună cu Ecaterina Ciorănescu, care avea să-i devină soție, a descoperit că clorurile acide dau cu alcani și cicloalcani cetone saturate. Cu Dimitrie A. Isăcescu (1904—1979), Const. N. Ionescu (1905—1956) și Ion G. Gavăt a descoperit că izomerizarea alcanilor și cicloalcanilor este o reacție reversibilă și că urmele de apă sau de hidracizi ca inițiatori sînt necesare inițierii reacției, ceea ce i-a permis lui Nenițescu să recunoască generalitatea transferului de hidrură catalizat de $AlCl_3$.

După anii grei ai războiului și după izolarea de știința mondială, începînd din anii după 1950, școala lui Nenițescu demarează noi direcții de cercetare, de care va fi vorba în capitolul următor, dar din care se va menționa aici doar primul izomer de valență al unei anulene, o hidrocarbură $(CH)_{10}$ care a rămas cunoscută sub denumirea de « hidrocarbura Nenițescu».

Costin Nenițescu nu a fost numai un eminent cercetător ci și un neasemuit profesor, iar tratatele lui de chimie generală (trei ediții) și chimie organică (opt ediții mereu revăzute, transformate și adăugite, avînd o originală și consecventă clasificare pe funcțiuni) au fost traduse în limbi străine și sînt încă folosite de studenți. În ultimii zece ani ai vieții sale, cu Tache Constantinescu, a elaborat toate manualele de chimie pentru liceu.

Cercetării aplicative Nenițescu i-a dedicat o mare parte a timpului său, începînd cu sinteza industrială a sulfamidelor și altor medicamente (pentru care i s-a decernat de două ori Premiul de Stat) și culminînd cu metode originale de obținere a polietenei de joasă presiune (cu Al. Huch și C. Huch) și a glicerinei.

Ca președinte al Secției de chimie a Academiei și redactor-șef al revistelor de chimie editate de Academie, Nenițescu a fost un animator al vieții științifice pentru chimia românească. Cu Emilian Bratu el a pus bazele primului institut de cercetare chimică din țară, care avea să devină cea mai mare unitate de cercetare, ICECHIM.

Pentru deosebitele sale merite, el a primit mari distincții din țară și străinătate, fiind ales membru al multor academii străine, decernîndu-i-se Medalia August Wilhelm von Hofmann a Societății de chimie din R. F. Germania și fiind invitat să țină în S.U.A. turneul de conferințe « Max Tishler».

Eugen Angelescu (1896—1968) și-a efectuat la Roma doctoratul în chimie și apoi a predat chimia organică la Universitatea din București. Cercetările sale asupra chimiei coloidale au dus la descoperirea «efectului Angelescu» care este exercitat asupra coloizilor de către substanțele liofilizante ce provoacă solvatare și dispersie. Pe lîngă aceste cercetări lui i se datorează monografii privind chimia fizică și (în colaborare cu Felicia Cornea) chimia organică teoretică, precum și o serie de cercetări privind tautomeria legăturii tiocarbonil, solubilitatea la echilibru a hidrocarburilor și acizilor nitrobenzoici, structura și formarea zaharaților de calciu (în colaborare cu I.V. Nicolescu, C.C. Ganea și L. Ciplea).

Întîi la catedra de chimie organică de la Universitate, apoi la Academia de Înalte Studii Comerciale din București, *Nicolae N. Maxim* (1899—1948) doctor în chimie de la Sorbona, a efectuat cercetări privind adiția compușilor organo-magnezieni la cetone

nesaturate. *Mircea V. Ionescu* (1896—1980) a avut contribuţii deosebite la dezvoltarea agrochimiei la Institutul agronomic, Bucureşti.

Învăţămîntul superior de tehnologie chimică a fost iniţiat la Bucureşti de N. Dănăilă (1878—1953) şi I. Blum (1893—1975) care au studiat cărbunii româneşti, Emil Severin (1869—1932) şi T. D. Ionescu, care au studiat chimia petrolului şi schimbătorilor de ioni, iar la Iaşi de Cristea Niculescu-Otin (1879—1954) şi de Gheorghe Alexa, care au studiat chimia pielii şi a materiilor tanante.

La Iaşi, catedra de chimie organică a Universităţii a fost ocupată în 1937, după pensionarea prof. Obreja, de către *C. V. Gheorghiu*, care făcuse un stagiu postdoctoral la Collège de France din Paris, în anii 1932—1933. Cercetările sale privind reacţia oximelor cu izotiocianaţii, începute în cadrul tezei de doctorat, au arătat că reacţia are un mers complicat în funcţie de structura reactanţilor ducînd fie la chinazoline, fie la fragmentări şi rearanjări.

Fotochimia derivaţilor chinazolinici, chimia formazanilor şi sărurilor de tetrazoliu (în colaborare cu Magda Petrovanu), noi agenţi bacteriostatici şi chimioterapici (în colaborare cu C. H. Budeanu) sînt alte domenii cercetate de şcoala de chimie organică ieşeană formată de C. V. Gheorghiu.

Tot la Iaşi chimia organică a fost predată la Politehnică de *Ilie Matei* (1895—1969), doctor la Universitatea din Berlin, care a întreprins, atît la catedră, cît şi la Institutul «Petru Poni», cercetări asupra unor fenoplaste, aminoplaste, poliuretani (cu A. Caraculacu şi A. Petruş), studiul uleiurilor de conifere, valorificarea acenaftenului prin sinteza unor noi coloranţi.

Haralamb Vasiliu (1880—1960), care a predat chimia la Institutul agronomic din Iaşi, a prevăzut teoretic structura elicoidală a proteinelor şi a elaborat numeroase studii de chimizare a agriculturii.

Ioan Tănăsescu (1892—1959) a fost primul doctor în chimie al Universităţii române din Cluj unde a devenit profesor de chimie organică în 1927. Cercetările sale privind chimia heterociclilor azotaţi (în special acridine şi acridone) plecînd de la *orto*-nitrobenzaldehidă au dus la descoperirea unor noi sinteze (reacţia Lehmsted-Tănăsescu). Tot la Cluj, *Aurel Ionescu* (1902—1952), fizician cu doctoratul efectuat sub conducerea lui Jean Perrin la Paris, s-a preocupat de transformarea metanului în acetilenă în arc electric, procedeu aplicat industrial la noi în ţară şi distins cu Premiul de Stat în 1952.

Cornel Bodea, care a predat chimia la Institutul agronomic «Dr. Petru Groza» din Cluj, a dezvoltat cercetări originale privind chimia carotinoidelor; el este iniţiatorul unei şcoli de cercetare a compuşilor naturali, care include şi steroizii (domeniu în care au colaborat şi soţii Francisc Hodoşan şi Viorica Daneş), precum şi radicali stabili ai perclorfenotiazinelor (în colaborare cu Ioan Silberg).

La Politehnica din Timişoara prof. *Giorgio Ostrogovich* care şi-a efectuat o parte din studii în Italia, a creat o şcoală de cercetare a combinaţiilor triazinice şi a altor compuşi amidici.

Perioada 1950—1980

În capitolele anterioare s-a încercat o enumerare a principalelor cercetări de chimie organică şi în domenii conexe pînă la începutul construcţiei socialiste. S-a arătat cum, în ciuda faptului că cercetarea chimică din ţara noastră şi-a început dezvoltarea mai tîrziu decît majoritatea ţărilor Europei apusene, au existat în România mari chimişti, ale căror descoperiri s-au înscris în patrimoniul etern al ştiinţei universale, legîndu-şi numele de aceste descoperiri şi contribuind cu «cărămizi româneşti» la acest «monumentum aere perennum». În mod firesc, în prima perioadă discutată, accentul a fost pus pe cercetarea legată de învăţămîntul chimic superior, deoarece pînă nu de mult în aceste instituţii era concentrată toată cercetarea ştiinţifică. Industria chimică românească era după cum se ştie slab dezvoltată, iar industria petrolieră extractivă şi de prelucrare primară era în mare parte aservită capitalului străin care nu crease nuclee de cercetare în România. Tot în mod firesc, pentru recuperarea întîrzierii, s-a arătat cum practic toţi profesorii generaţiilor anterioare celui de-al doilea război mondial îşi făcuseră studiile sau doctoratele în Europa apuseană care reprezenta focarul cercetării mondiale în prima jumătate a secolului nostru.

În continuare se va încerca să se arate, dezvoltarea uriaşă pe care a luat-o industria chimică românească în decursul planurilor cincinale după 1950, dar mai ales în ultimii 20 ani, atrăgînd după sine o dezvoltare corespunzătoare a învăţămîntului şi a cercetării.

Pentru prima dată în istoria ei, România îşi valorifică independent şi raţional marile ei bogăţii minerale (ţiţei, gaze naturale, cărbuni, sare, metale feroase şi neferoase, silicaţi şi compuşi oxidici, produse vegetale şi animale) pentru a chimiza agricultura, a produce materiale plastice, elastomeri, antidăunători, coloranţi, medicamente, produse cosmetice, materiale de construcţie, produse pentru alte industrii (combustibili, materiale pentru energetică, electronică, aviaţie, metalurgie) etc. Ramura chimică, alături de construcţia de maşini, are cea mai mare pondere în economia naţională şi în asigurarea unei balanţe de export favorabile. Resursele umane sînt în totalitate produse şi perfecţionate în ţară, dar există numeroase contacte de afaceri şi unele contacte ştiinţifice cu străinătatea (ar fi util ca aceste contacte ştiinţifice să devină mai numeroase).

Dezvoltarea cercetărilor româneşti de chimie organică în ultimile decenii, este puternic influenţată de personalitatea lui C. D. Neniţescu; cercetările acestuia asupra oxidărilor hidrocarburilor cu clorura de cromil (cu Ileana Necşoiu), asupra reacţiei dintre compuşi aromatici cu acizi nesaturaţi (cu Alice Glatz), asupra carbocationilor şi solvolizelor (cu Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu), asupra chimiei ciclobutanului, ciclobutadienei, izomerilor de valenţă ai hidrocarburilor $(CH)_{2k}$ şi complecşilor organometalici cu argint şi paladiu ai hidrocarburilor (cu Margareta Avram şi Ilie Dinulescu) asupra sintezei unor derivaţi indolici bioactivi (cu Dan Răileanu), asupra diacilării alche-

nelor la săruri de piriliu, mecanismului reacţiei alcanilor cu oxid de carbon şi al reacţiei Scholl dintre clorura de aluminiu şi hidrocarburi aromatice însoţită de dehidrogenări (cu Alexandru T. Balaban) au ca «leit-motiv» chimia hidrocarburilor, avînd în fundal ideea valorificării superioare a rezervelor de hidrocarburi care în prezent sînt în mare parte arse. Aceste cercetări sînt continuate în prezent şi dezvoltate de cei enumeraţi şi de alţii, cum sînt: Iuliu Pogany şi Mircea Banciu (metode fizice aplicate la chimia organică), Florin Badea (mecanismele reacţiilor organice), Mircea Gheorghiu (chimia cetenelor, cicloadiţii şi reacţii prin cataliză cu transfer de fază).

Ca directoare a Centrului de Chimie Organică din ICECHIM-Bucureşti, Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu prepară noi izomeri ai benzo-anulenelor (cu M. Banciu) şi coordonează numeroase cercetări aplicative, în special substanţe biologic active şi medicamente, iar Mihai Elian dezvoltă chimia cuantică a compuşilor organometalici.

În cadrul Institutului de fizică atomică în perioada 1956—1976 şi apoi la Institutul politehnic din Bucureşti, A. T. Balaban şi colectivul de cercetare din laboratorul de compuşi organici marcaţi au pus la punct noi sinteze de compuşi marcaţi izotopic, de noi heterocicli cu bor sau arsen, de noi radicali stabili capto-dativi ai azotului (aminili, nitroxizi), iar ca o contribuţie teoretică s-au elaborat numeroase aplicaţii chimice ale teoriei grafurilor.

Prin unificarea facultăţilor de chimie şi chimie industrială din universităţi şi politehnici, colectivele combinate din Bucureşti reprezintă o importantă forţă de cercetare. Se cuvin menţionate cercetările efectuate de G. Vasiliu, privind cinetica unor hidrolize (cu D. Zăvoianu), cercetările privind chimia compuşilor naturali şi a parfumurilor (Felicia Cornea, Adalgiza Ciobanu), heterociclii cu sulf, seleniu şi telur (Ovidiu Maior), cristale lichide (I. Baciu), lucrările privind sistemele biciclononanice şi noile pesticide elaborate în Institutul de pesticide pe care-l conduce Nicolae S. Bărbulescu.

Profesorul I. V. Nicolescu şi principalii colaboratori, Alexe Popescu, Ala Nicolescu, Emilian Angelescu au organizat cursuri universitare, laboratoare, cercetări privind cataliza eterogenă cu aplicaţii în chimia organică şi îndeosebi în chimia hidrocarburilor şi valorificării fracţiunilor de petrol.

Profesorii C. N. Ionescu (1905—1956), Alexandru Mavrodin şi în prezent M. Iovu au predat chimia la Facultatea de farmacie din Bucureşti, elaborînd noi sinteze de medicamente. Cercetări privind medicamentele se efectuează şi la Institutul oncologic (I. Niculescu-Duvăz) şi Institutul de cercetări chimico-farmaceutice din Bucureşti (C. Sârbu, Şt. Cilianu, A. Dinculescu).

La Iaşi, colectivul condus de Cristofor Simionescu şi-a axat activitatea pe chimia macromoleculară, atît în cadrul Institutului de chimie macromoleculară «Petru Poni», cît şi la catedră (unde o parte importantă a cercetărilor se axează pe chimia celulozei). O preocupare experimentală şi teoretică a aceluiaşi colectiv studiază apariţia vieţii pe pământ, prin evidenţierea experimentală a combinaţiilor organice ce se formează în condiţii prebiotice.

Profesorii Ion Zugrăvescu şi Magda Petrovanu au dezvoltat chimia N-ilidelor şi a polimerilor termorezistenţi.

La Universitatea din Cluj-Napoca, Maria Ionescu, Valer Fărcăşan, Sorin Mager şi Ioan Silberg au efectuat numeroase cercetări în clasa heterociclilor (în special chimia fenotiazinei). La Facultatea de farmacie din Cluj-Napoca, Ioan Simiti studiază chimia tiazolului şi substanţe cu acţiune biologică. La Institutul de chimie din Cluj-Napoca, cercetările privind viitoarea generaţie de insecticide sînt axate în special pe feromoni (Francisc Hodoşan, Andrei Barabaş) şi pe insecticide organofosforice (Lucreţia Almaşi, Ioan Silberg).

În Timişoara, la Politehnică, G. Ostrogovich şi Radu Bacaloglu dezvoltă chimia derivaţilor cianici folosind pe scară largă cinetica chimică fină. O originală direcţie de cercetare teoretică cu multe aplicaţii practice pentru proiectarea de noi medicamente (aplicată deja la Institutul oncologic-Bucureşti) o constituie metoda diferenţelor sterice şi topologice minime între o clasă de substanţe şi receptorul farmacologic, elaborată de Zeno Simon, în colaborare cu elevii săi (Ioan Moţoc, Adrian Chiriac). Institutul de chimie din Timişoara condus de Radu Vîlceanu, dezvoltă printre altele, cercetări în chimia organofosforică cu utilizări ca pesticide, agenţi antiinflamanţi etc. F. Kerek aplică metode chiro-optice la studiul produşilor naturali.

La Institutul de petrol şi gaze-Ploieşti cercetările de chimie organică aplicată la petrochimie, iniţiate de Valeriu Vântu (polimerizare anionică, complecşi cu transfer de sarcină), sînt continuate şi dezvoltate de Flavian Cuiban (extracţie selectivă cu noi solvenţi).

La Piteşti, soţii Simona şi Ilie Bădilescu studiază legătura intramoleculară de hidrogen în acetil-acetanilide.

Firește, nu a fost posibil să se enumere toate contribuţiile originale româneşti legate de chimia organică, iar unele cum sînt cele cu profil biochimic au trebuit să fie omise în întregime.

O contribuţie hotărîtoare la perfecţionarea învăţămîntului şi cercetării în domeniul chimiei şi tehnologiei chimice a avut-o acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, a cărei concepţie de integrare a învăţămîntului cu cercetarea şi producţia, aplicată şi dezvoltată prin Institutul central de chimie, înfiinţat în anul 1970, s-a proliferat şi în alte domenii al ştiinţei şi tehnologiei din ţara noastră. Bazat pe ideea îmbinării învăţămîtului cu cercetarea şi producţia, învăţămîntul chimic-tehnologic a cunoscut o dezvoltare fără precedent.

Mă rezum a aminti doar o parte din lucrările realizate în cadrul unor colective mixte din învăţămînt—cercetare—producţie ca cele ale lui Iosif Drimuş (1913—1977) (oxidarea parafinelor, sinteze de anticorozivi) la Institutul politehnic, Bucureşti, Dumitru Ionescu şi Radu Avram (chimia cărburilor, valorificarea gudroanelor de la cocserie) la acelaşi institut şi Vasile Ababei şi colectivul de la Institutul politehnic-Iaşi.

Nomenclatura chimiei organice încă nu este, din păcate, suficient de unitară, diferind încă după autori şi şcoli de cercetare. Se speră ca adaptarea nomencla-

turii IUPAC la limba română redactată de D. Purdela şi aflată sub tipar, să remedieze această situaţie.

Domeniul limitrof între chimia anorganică şi cea organică pe care îl constituie chimia elemento-organică şi cea organometalică are o amplă reprezentare în mai multe centre universitare. Prin tradiţie chimia elemento-organică este mai strîns legată de chimia organică, de exemplu compuşii organofosforici (L. Almaşi, R. Vâlceanu) şi organoborici (A. T. Balaban) sînt studiaţi în special de chimişti organicieni, dar compuşii organometalici sînt studiaţi, mai ales, de chimiştii anorganicieni, deşi există excepţii; au fost amintite anterior unele contribuţii româneşti în chimia organometalică din partea chimiştilor organicieni (C. D. Neniţescu, Margareta Avram şi, tot la Politehnica bucureşteană, cercetările soţilor Sorin şi Sînziana Roşca, privind complecşii crom-tricarbonilici ai compuşilor aromatici).

Şcoala de complecşi anorganici a lui Gh. Spacu a fost continuată de Petre Spacu, de Constanţa Gheorghiu şi Margareta Brezeanu la Bucureşti. La Cluj-Napoca activează o şcoală viguroasă de complecşi organometalici ilustrată de numele Ralucăi Ripan (1894—1975), Constantin Gh. Macarovici şi Gh. Marcu (care conduce în prezent Institutul de chimie, Cluj-Napoca); o menţiune deosebită trebuie acordată cercetărilor întreprinse de Ionel Haiduc (autorul primei monografii din lume privind ciclurile anorganice şi al unei valoroase cărţi despre chimia metaloorganică) privind compuşii organici ai siliciului, plumbului, mercurului şi staniului. La Timişoara, Coriolan Drăgulescu (1907—1977), iar la Iaşi, Radu Ralea şi Tiberiu Golgoţiu, au creat şcoli de cercetare în chimia combinaţiilor complexe.

Ca încheiere, se cuvin amintite cuvintele gravate pe tabla de marmoră din amfiteatrul Neniţescu al Politehnicii bucureştene: « Pentru a reuşi să transmiţi ştiinţa, trebuie să fii tu însuţi creator de ştiinţă sau cel puţin să te străduieşti să fii».

* * *

recenzie

C. RUNTI: Fondamenti di chimica farmaceutica. **Bazele chimiei farmaceutice.** Ed. Lint, Trieste, 1978, 3710 pag.

Chimia farmaceutică este o ştiinţă complexă. Apărută iniţial la interferenţa chimiei cu farmacia şi medicina, ea şi-a extins treptat graniţele către matematică, fizică, biologie, biochimie şi biofizică, odată cu creşterea posibilităţilor de înţelegere a modului de acţiune al medicamentelor.

Lucrarea, de mare întindere (4 volume), tratează echilibrat şi sobru multiplele probleme legate de medicament, nomenclatură, sinteză, proprietăţi fizico-chimice, stabilitate, mod de acţiune, metabolism, utilizare terapeutică etc. Modul de tratare complex şi exhaustiv, rar întîlnit în literatura de specialitate, comferă lucrării caracterul unei enciclopedii a medicamentelor.

Primul volum este dedicat în cea mai mare parte prezentării unor elemente de chimie farmaceutică generală, neapărat necesare abordării disciplinei la nivelul actual. Nici un aspect legat de medicament nu este neglijat. Alături de un prim şi scurt capitol privitor la nomenclatură şi de al doilea care tratează stabilitatea medicamentelor pe baza cineticii şi mecanismelor de descompunere cunoscute, se înscriu capitolele privind relaţiile între structură şi activitate în chimia farmaceutică, metabolismul şi modul de acţiune a medicamentelor, toate tratate modern şi exemplificat, cu accent asupra elementelor de farmacologie moleculară şi submoleculară precum şi asupra acţiunii diferiţilor receptori. Un capitol special este destinat prospectării noilor medicamente iar un altul radiochimiei farmaceutice, utilizată nu numai în scop terapeutic sau de diagnoză, ci şi ca o metodă modernă de cercetare a medicamentelor în serie. Ultimele capitole ale primului volum sînt destinate chimiei farmaceutice sistematice. Criteriul adoptat în clasificarea sistematică a medicamentelor este cel al acţiunii farmacologice. În cadrul fiecărei clase de acţiuni se face însă o clasificare a chimiei compuşilor implicaţi, dîndu-se posibilitatea reliefării unor aspecte comune de sinteză şi proprietăţi fizico-chimice pentru medicamente înrudite chimic.

Un amplu capitol tratează despre medicamentele chimioterapice, antiseptice şi dezinfectante de uz intern şi extern, chimioterapice sistemice incluzînd sulfamide, agenţi tuberculostatici şi leprostatici, antimalarici, antiamebici, treponemicide şi tripanocide, antimicotici sistemici şi chimioterapice antivirale şi antineoplazice.

Un capitol special este rezervat antibioticelor, clasificate după criterii biogenetic şi chimic în antibiotice derivate de la aminoacizi, de la zaharuri, antibiotice conţinînd nuclee condensate, macrolidici şi polienici etc.

Al doilea volum al lucrării este destinat medicamentelor cu acţiune asupra sistemului nervos. Sînt astfel amplu tratate medicamente cu acţiune deprimantă asupra sistemului nervos central, anestezice locale, agenţi blocatori neuromusculari, medicamente curarizante, stimulatori ai sistemului nervos central, medicamente cu acţiune asupra sistemului nervos simpatic şi medicamente cu acţiune antihistaminică şi antiserotoninică.

Volumul al treilea al lucrării cuprinde alte grupe de medicamente cu diferite acţiuni farmacologice, după cum urmează: medicamente cu acţiune asupra miocardului şi asupra sistemului circulator (cardiotonice, dilatatori coronarieni, antiaritmici, antihipertensivi, diuretici), medicamente utilizate în gastroenterologie, expectorante şi mucolitice, medicamente utilizate în dermatologie, antianemice, hemostatice şi anticoagulante, precum şi hipolipidemianţi, hipoglicemianţi, substanţe utilizate în diagnoză şi produse radioopace, radioprotectoare şi radiosensibilizatoare. Capitole speciale sînt rezervate vitaminelor, hormonilor şi alcaloizilor. O bogată şi interesantă bibliografie este ataşată fiecărui capitol al lucrării. Ţinînd cont de remarcabila dezvoltare continuă a domeniului, autorul rezervă celui de-al patrulea volum rolul de a aduce la zi informaţiile privitoare la medicamentele şi problemele dezbătute în primele trei volume, ceea ce dă amplei lucrări caracter de noutate.

Lucrarea se recomandă egal tuturor celor care lucrează în domeniul medicamentelor: farmacişti, chimişti şi ingineri chimişti, medici şi biologi.

O. RĂDULESCU

VALERIU V. JINESCU

Învățămîntul în domeniul utilajului chimic. Evoluție, rezultate și perspective

D.C. 37:54:66

Some aspects about the quality of higher technical education, the evolution of education in the field of chemical equipment, its importance and some of the results obtained in research, design and execution of prototypes in the field of chemical equipment at the Polytechnical Institute of Bucharest are briefly presented in this paper.

Д.К. 37:54:66

В работе представлены вкратце аспекты, связиные с качеством высшего технического образования, развитием образования в области химического оборудования и его значением, а также результаты, достигнутые в Бухарестском политехническом институте по изучению, проектироанию и конструированию прототипов в области химического оборудования.

1. Calitatea pregătirii în învățămîntul superior tehnic

Școala, nivelul și calitatea ei, sînt determinante pentru orice societate. Oricît de înzestrată și de bogată ar fi la un moment dat o societate, dacă nivelul de cunoaștere, calitatea cunoștințelor și responsabilitatea membrilor acelei societăți scad, societatea intră, fără îndoială, în declin.

Rezultatul activității școlii de orice grad trebuie deci „măsurat" nu prin numărul absolvenților, ci prin valoarea lor, înțelegînd prin aceasta nivelul și calitatea cunoștințelor, abilitățile practice, capacitatea de a avea idei și de a le pune în practică la nivel superior, în domeniul pentru care au fost pregătiți.

Principalul „produs" al școlii sînt absolvenții. Pentru învățămîntul superior tehnic, prima și cea mai importantă sarcină, dar și realizare, o reprezintă absolvenții ingineri și subingineri pe care îi dă industriei. De pregătirea și de capacitatea lor creatoare, de receptivitatea lor la nou, de responsabilitatea lor socială și de atașamentul lor față de evoluția, de destinul patriei, depinde viitorul industriei țării. Nivelul și calitatea industriei determină nivelul potențialului economic, iar acesta are efect asupra nivelului de trai, asupra echilibrului socio-politic.

Școala contribuie în cea mai mare măsură la formarea omului nou, prin educarea tinerilor prin muncă și pentru muncă, în spiritul respectului față de muncă, făcîndu-i să înțeleagă și să dobîndească sentimentul de utilitate socială a activității lor. Absolventul este, ca urmare, nu numai un viitor specialist, ci un *specialist-militant*, care își va pune întreaga sa capacitate creatoare în slujba țării, a poporului din care provine și pentru care s-a format; prin aceasta își asigură o înaltă satisfacție spirituală.

Absolventul unui institut de învățămînt tehnic superior trebuie cu necesitate să fie inginer, nu posesor de diplomă de inginer; să-și *arate pregătirea inginerească* prin rezolvarea corespunzătoare a problemelor inginerești care i se pun, nu prin referire la diploma pe care o posedă.

Calitatea absolvenților nu depinde, însă, numai de înzestrarea naturală a acestora, ci și de calitatea profesorilor. În acest sens se spune că „nivelul de cultură (literară, filozofică, tehnică . . .) al unui popor depinde de valoarea profesorilor săi". Mărirea exigenței în acordarea calității de cadru didactic, autoperfecționarea continuă a cadrelor didactice, obligativitatea cercetării științifice pentru cadrele din învățămîntul superior reprezintă cîteva dintre căile de ridicare continuă a nivelului educatorilor.

Pentru a se menține în competiția tehnică și economică internațională, fiecare țară caută, în mod asiduu, căi și mijloace pentru perfecționarea învățămîntului. În țara noastră, în anii ce au urmat după Congresul al IX-lea al P.C.R., învățămîntul a luat o dezvoltare puternic ascendentă. O seamă de prefaceri determinate de directive ale partidului și de legiferări ale statului au determinat îmbunătățirea continuă a valorii absolvenților.

Unor asemenea prefaceri a fost supusă și pregătirea în domeniul utilajului chimic.

2. Evoluția învățămîntului în domeniul utilajului chimic

Pentru a se evita confuziile, atunci cînd ne referim la învățămîntul în domeniul utilajului chimic este necesar să se facă cîteva precizări. Specialitatea *utilaj chimic* este o specialitate de *profil mecanic*, absolvenții fiind ingineri mecanici. Această specialitate a luat ființă în anul 1954 la Facultatea de mecanică din Institutul politehnic-București.

În primii trei ani de facultate, pregătirea este comună pentru toți studenții secțiilor cu profil mecanic;

VALERIU V. JINESCU, conferențiar, Institutul politehnic — București. Facultatea de mecanică.

este o pregătire tehnică generală cu accent pe partea specifică ingineriei mecanice; este aşa-numitul „trunchi comun" al pregătirii în „profilul mecanic". În anii IV şi V pregătirea se diferenţiază, în funcţie de domeniul căruia îi este destinat absolventul (utilaj chimic, maşini termice, mecanică fină, maşini hidraulice, maşini agricole, aeronave, tehnologia construcţiei de maşini etc.).

În felul acesta, prin pregătirea tehnică de bază în anii I—III şi pregătirea tehnică de specialitate în anii IV—V, se asociază cele două tendinţe contrare în privinţa formării specialiştilor, şi anume:

— *lărgirea profilului* absolvenţilor din învăţămîntul superior;

— *specializarea* prin adîncirea unor domenii înguste; dirijarea învăţămîntului către o diferenţiere din ce în ce mai pronunţată, tinzînd către individualizare.

În prezent, ingineri mecanici în domeniul utilajului tehnologic (chimic şi de rafinării) sînt pregătiţi la Institutul politehnic-Bucureşti (cu accent pe utilajul chimic), la Institutul de petrol şi gaze din Ploieşti (cu accent pe utilaje pentru petrochimie), iar din 1980 şi la Institutul politehnic din Timişoara.

Din anul 1977, ca urmare a cererii Ministerului Economiei Forestiere şi Materialelor de Construcţii, o grupă a specializării utilaj tehnologic de la Institutul politehnic-Bucureşti audiază, începînd din anul IV, cursuri separate, fiind pregătită în domeniul strict al utilajelor pentru industria materialelor de construcţie.

Paralel cu secţiile de ingineri cu profil mecanic, au fost înfiinţate secţii de subingineri (zi şi seral) acestea din urmă pe platformele marilor combinate sau întreprinderi: — subingineri în domeniul utilajului chimic sînt pregătiţi la Facultatea de mecanică din Institutul politehnic-Bucureşti şi la Institutul de petrol şi gaze-Ploieşti (cursuri de zi), la Combinatul chimic-Făgăraş, Combinatul petrochimic-Borzeşti şi la Institutul de petrol şi gaze-Ploieşti (cursuri serale); — subingineri în domeniul utilajului pentru industria materialelor de construcţii sînt pregătiţi la Facultatea de mecanică din Institutul politehnic-Bucureşti (cursuri de zi), la Întreprinderea de utilaje şi piese de schimb-Bucureşti, Fabrica de geamuri-Buzău, Întreprinderea de prefabricate-Oradea, Întreprinderea de utilaje şi piese de schimb-Suceava, Combinatul de lianţi şi azbociment, Tîrgu-Jiu (cursuri serale).

În anul 1977, a luat fiinţă la Institutul politehnic-Bucureşti, în cadrul Institutului Naţional de Chimie, specialitatea „utilaje şi ingineria proceselor chimice", în cadrul facultăţii cu acelaşi nume. Profilul acesteia este de *inginerie chimică* şi completează golul resimţit în proiectarea şi practica industrială din ţara noastră, ca urmare a lipsei unor asemenea specialişti care să facă „legătura" între tehnologul chimist şi inginerul mecanic de utilaj chimic.

În aproape toate etapele de realizare a marilor unităţi ale industriei chimice (caracterizate prin următoarele trei elemente caracteristice: proces tehnologic chimic, utilaj chimic şi automatizare şi conducere prin calculator), inginerul mecanic de utilaj chimic cooperează cu tehnologul chimist, cu specialistul în inginerie chimică şi cu specialistul în automatizări.

Un număr de ani, specialitatea „utilaj chimic" a purtat numele de „maşini şi aparate pentru industria chimică". În prezent, această specialitate este cuprinsă în profilul mai larg de utilaj tehnologic, direcţia de specializare *utilaj chimic şi de rafinării.*

Prin conţinutul pregătirii care li se asigură la Institutul politehnic-Bucureşti studenţilor de la *utilaj chimic şi de rafinării,* după absolvire, aceştia pot lucra ca ingineri mecanici nu numai în industria chimică, ci în oricare dintre industriile de proces (industrii în care diferite substanţe sînt supuse unor procese fizice sau fizico-chimice, în scopul modificării stării, compoziţiei sau conţinutului lor energetic), cum ar fi: industria alimentară, unele instalaţii din industria materialelor de construcţie, din industria metalurgică, din energetica clasică şi nucleară etc. Natura substanţelor prelucrate în diferite industrii de proces diferă între ele, în schimb *utilajele* folosite sînt similare din punct de vedere mecanic. În sensul celor menţionate, actuala specializare de utilaj chimic şi de rafinării are un conţinut mai larg, care ar fi mai bine reflectat de denumirea *„utilaj tehnologic pentru industrii de proces".*

Ca urmare a grijii pe care partidul o acordă învăţămîntului, în ultimul deceniu a fost dat în folosinţă noul şi modernul local al Institutului politehnic-Bucureşti. Pe platforma institutului a fost construit şi noul laborator de utilaj tehnologic-chimic, în care studenţii au început să lucreze din anul 1977 (fig. 1).

Prima carte în domeniul utilajului chimic în ţara noastră a fost scrisă de prof. ing. Mihail Renert, care a organizat învăţămîntul de utilaj chimic şi a contribuit la formarea, în perioada 1954—1975, a tuturor generaţiilor de ingineri mecanici de utilaj chimic. Această carte,* apărută în două ediţii, a fost de un real folos atît pentru studenţi, cît şi pentru ingineri.

A dispune de manuale, de tratate etc., de nivel superior este o condiţie esenţială pentru formarea viitorilor specialişti. Cu cît o societate sau o industrie are un caracter mai tehnologic (este şi cazul industriei chimice din ţara noastră), cu atît pregătirea specialiştilor poate fi mai puţin *ad-hoc.*

Astăzi, trebuie înţeles că *tehnica este un mod de gîndire* nu o culegere de reţete. Empirismul, pregătirea numai practică sînt specifice unei industrii care vrea să se menţină la nivelul tehnic atins la un moment dat. Pentru o societate industrializată, *în evoluţie,* pregătirea cea mai raţională este cea teoretică, însoţită de aplicarea ei practică în cazuri concrete. Prin teorie, în acest context se înţelege un ansamblu de principii generale sau abstracte care pot fi aplicate într-o mare varietate de situaţii. Pe această bază se formează *modul de gîndire inginerese* şi se asigură vederi largi şi adaptabilitatea absolventului la diferitele situaţii neconvenţionale în care va fi pus, în cursul activităţii sale postuniversitare. Prin pregătirea inginerilor mecanici de utilaj tehnologic-chimic se urmăreşte formarea viitorilor cercetători, a viitorilor ingineri-proiectanţi ai domeniului. Unul dintre scopurile activităţii inginereşti îl constituie *proiec-*

* M. Renert, „Calculul şi construcţia utilajului chimic", vol. I şi II, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1970.

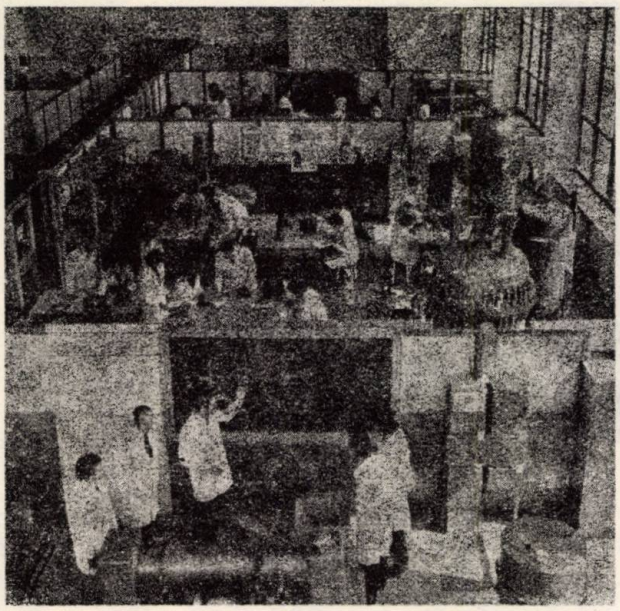


Fig. 1. Vedere parțială a halei-laborator a catedrei de utilaj tehnologic-chimic, dată în funcțiune în 1977, pe platforma noului local al Institutului politehnic-București.

tarea și nu calculul; calculul se efectuează în legătură cu o anumită concepție constructivă. Cele mai perfecționate calcule sînt, însă, inutile dacă concepția constructivă este nereușită, sau dacă ipotezele și relațiile care au stat la baza algoritmului nu reflectă corect fenomenul. De aceea, conceperea unor utilaje din ce în ce mai complexe atrage după sine *necesitatea înțelegerii legilor naturii* (în vederea utilizării lor corecte), acestea fiind mai importante decît tehnicile de calcul sau diferitele prescripții. Activitatea inginerului nu se poate desfășura în afara cadrului stabilit de legile fizicii, el *trebuie să respecte legile naturii înaintea prescripțiilor.*

În industria chimică se prelucrează nenumărate substanțe, multe dintre ele corosive și/sau erozive. Presiunile de lucru variază de la vid înaintat la mii de atmosfere, iar temperatura de la aproape zero grade termodinamice, la mii de grade. Industria chimică se caracterizează printr-o mare varietate de utilaje, de substanțe prelucrate și de parametri de regim. Unele dintre substanțele prelucrate sînt periculoase (letale, toxice, inflamabile sau explozive). Ca urmare, *responsabilitatea* legală dar și morală a inginerului în domeniul utilajului chimic este foarte mare. Inginerul mecanic de utilaj chimic are deci o înaltă responsabilitate profesională în activitatea sa legată de conceperea, execuția și exploatarea utilajelor. Numeroasele accidente, cu urmări grave, care au avut loc, atît pe plan mondial cît și în țara noastră, reprezintă motive suficiente pentru întărirea responsabilității și creșterea exigenței în acest domeniu.

Calitatea principală și cea mai valoroasă a unui absolvent este *capacitatea sa de creație*, care se poate dezvolta și perfecționa prin antrenament. *Stimularea creativității* studenților se întemeiază pe două elemente fundamentale:

— *logică tehnică*, descătușată de formalism, alături de curajul opiniei proprii;

— *exemplul personal*, constînd în rezultatele concrete ale creativității cadrelor universitare puse în slujba științei universale și a intereselor economice imediate ale patriei.

În acest sens trebuie încă o dată subliniată importanța *valorii* și *atașamentului* cadrelor universitare în formarea *inginerilor—creatori*, militanți activi pentru progres, pentru ridicarea calitativă continuă a economiei țării.

Azi, între omul de știință și adevăratul inginer nu mai există disarmonii, deoarece adeseori inginerul trebuie să aibă calitățile a ceea ce la începutul acestui secol se chema „om de știință". În prezent, de cele mai multe ori realizarea unui aparat, a unei mașini etc., este precedată de cercetări pe care nu de puține

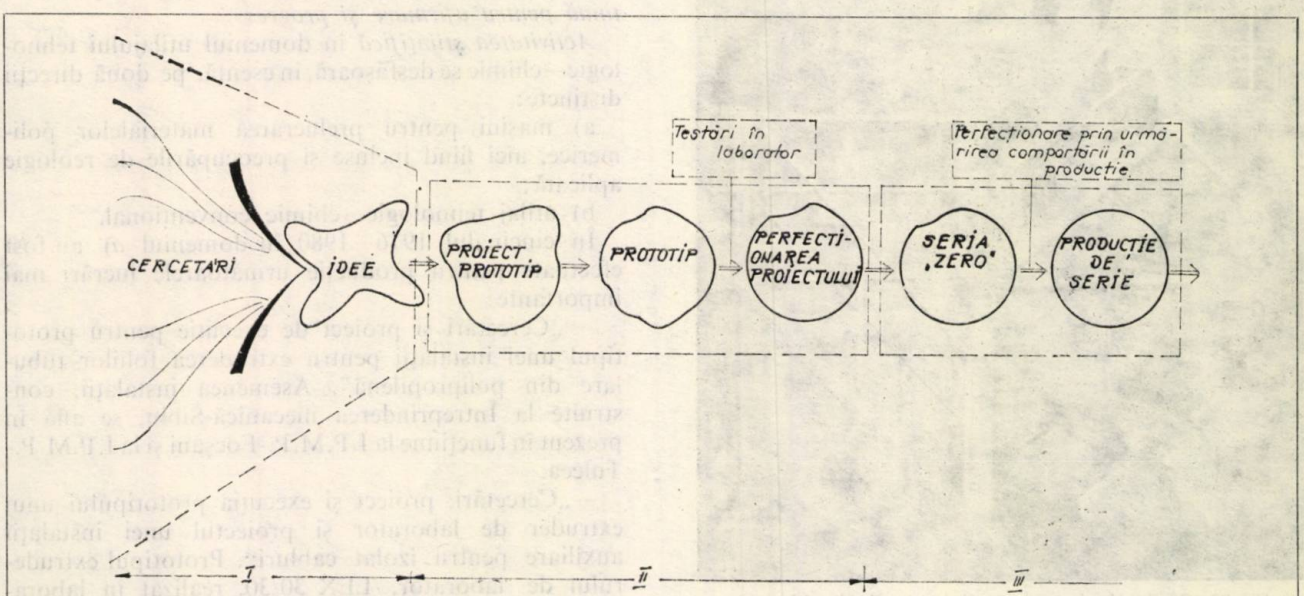


Fig. 2. Succesiunea etapelor de la cercetare la producția de serie (la catedra de utilaj tehnologic-chimic, în activitatea științifică și tehnică se parcurg, de regulă, etapele I și II).

ori le fac inginerii. Aceste cercetări au uneori un scop bine conturat, alteori rezultatul nu se întrevede la începutul cercetărilor, ci el poate fi un rezultat—surpriză.

În oricare dintre cazuri, geneza unei producții de serie trece prin etapele înfățișate în figura 2. Pe măsura trecerii de la idee la producția de serie are loc o perfecționare continuă a obiectului, reprezentată prin *rotunjirea* figurii în care este înscrisă etapa.

3. Rezultate și perspective

Dintotdeauna în învățământul superior s-a desfășurat și activitate de cercetare științifică de înalt nivel, cadrele universitare fiind cele care inițiau și orientau cercetările. În epoca actuală cercetarea științifică a devenit o obligație alături de activitatea didactică și educativă.

În activitatea de cercetare—proiectare, la catedra de utilaj tehnologic-chimic s-a urmărit cu perseverență ducerea rezultatelor cercetărilor pînă la prototip. În ultimul cincinal au fost realizate *cercetări urmate de proiecte de execuție și de realizarea fizică a unor prototipuri*, după care s-a trecut la *testarea prototipului și perfecționarea proiectului.*

Scopul principal al acestor eforturi suplimentare a fost acela de a *demonstra posibilitatea realizării în țară* a unor utilaje complexe, *necesitatea renunțării la import* și posibilitatea pregătirii exportului.

La faza de proiectare, îndeosebi, au fost antrenați în activități și studenții din anii IV și V sub îndrumarea și responsabilitatea cadrelor didactice. Aceasta este, în general, precedată de o activitate de documentare practică a studenților (fig. 3). Asemenea activități sînt astăzi posibile ca urmare și a oficializării lor prin legea integrării învățământului cu cercetarea și cu producția. Prin aceasta și cadrele universitare au devenit mai receptive la problemele producției, punîndu-și întreaga capacitate creatoare în slujba rezolvării acelor probleme *care trebuie să fie rezolvate*, și nu ca în trecut, cînd erau abordate de preferință problemele *pe care le puteau rezolva.*

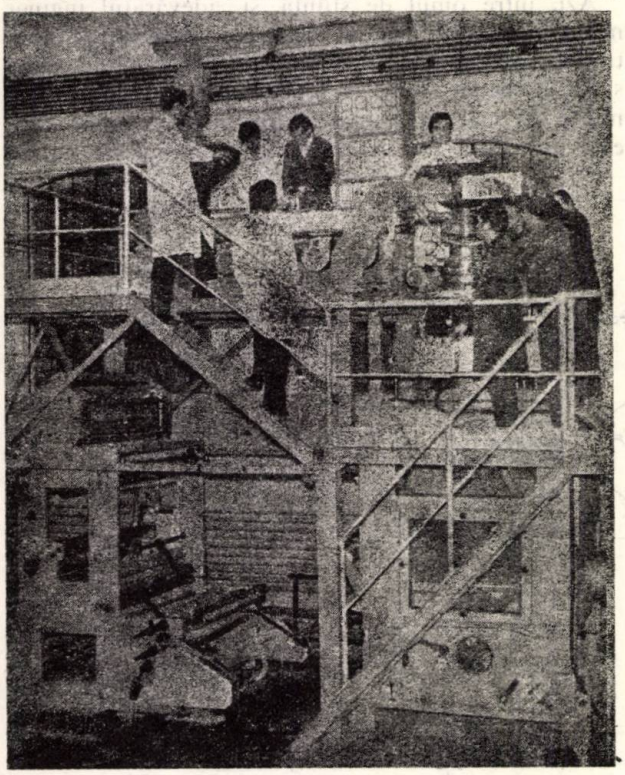


Fig. 3. Studenți ai secției utilaj tehnologic-chimic în timpul documentării la o instalație pentru extruderea foliilor.

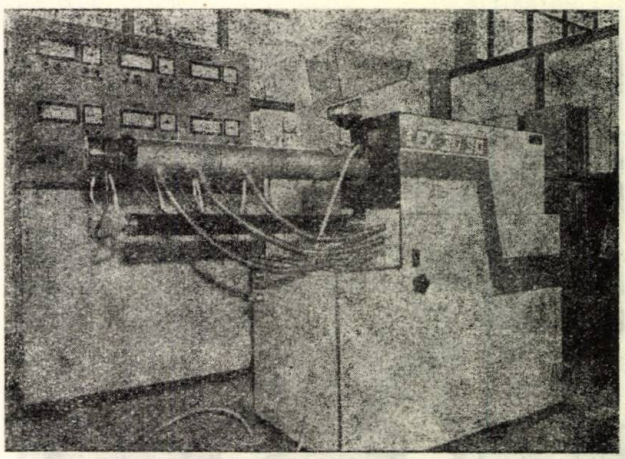


Fig. 4. Prototipul mașinii de extrudere de laborator, LEX 30/30, pentru prelucrarea și testarea materialelor termoplastice, concepută și executată la catedra de utilaj tehnologic-chimic (în colaborare cu catedra automatică II).

Absolvenții părăsesc astăzi institutul nu doar mai bogați în experiență, ci și cu convingerea necesității și a posibilității realizării în țară a unor utilaje complexe, condiția trecerii de la necesitate la rezolvare constînd în cunoașterea domeniului de activitate, voința realizării, tenacitate, continuitate, deci fără a se opri după prima realizare importantă, deoarece *viața profesiunii* fiecăruia *trebuie să fie o luptă continuă pentru afirmare și progres.*

Activitatea științifică în domeniul utilajului tehnologic—chimic se desfășoară, în esență, pe două direcții distincte:

a) mașini pentru prelucrarea materialelor polimerice, aici fiind incluse și preocupările de reologie aplicată;

b) utilaj tehnologic—chimic convențional.

În cincinalul 1976—1980 în domeniul *a*) au fost efectuate pentru producție următoarele lucrări mai importante:

— „Cercetări și proiect de execuție pentru prototipul unei instalații pentru extruderea foliilor tubulare din polipropilenă". Asemenea instalații, construite la Întreprinderea mecanică-Sibiu, se află în prezent în funcțiune la I.P.M.P.-Focșani și la I.P.M.P.-Tulcea.

—„Cercetări, proiect și execuția prototipului unui extruder de laborator și proiectul unei instalații auxiliare pentru izolat cabluri". Prototipul extruderului de laborator, LEX 30/30, realizat în laboratorul catedrei de utilaj tehnologic-chimic (fig. 4), a fost omologat în 1979 și are următoarele caracteristici principale: diametrul melcului $D = 30$ mm; lungimea

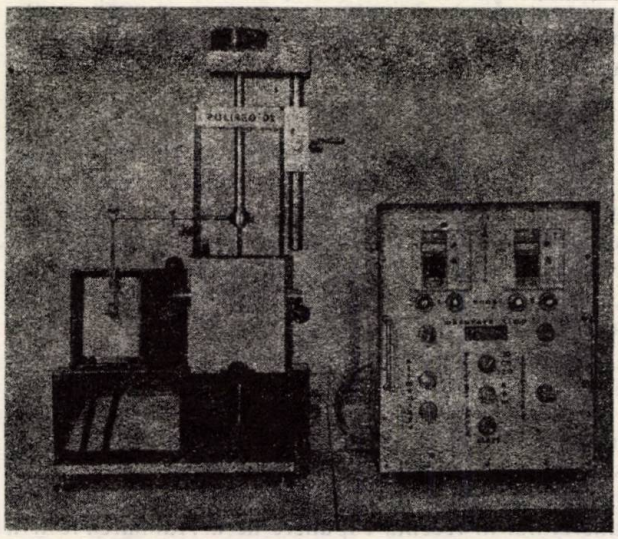


Fig. 5. Prototipul plastometrului cu piston POLIREO-01 conceput și executat la catedra de utilaj tehnologic-chimic (în colaborare cu catedra automatică II).

relativă a părții active a melcului $L/D = 30$; reglarea continuă a turației; degazare posibilă simultan în două puncte (la intrarea în capul de extrudere, în cazul izolării cablurilor, și pe cilindru); este prevăzut cu locașuri pentru traductoare de temperatură și de presiune, în vederea măsurării directe a temperaturii și a presiunii topiturii în cinci puncte pe cilindru și în două puncte pe capul de extrudere; traductor de moment de torsiune etc.

— „Instalație pentru coextruderea autotermă a polietilenei și poliamidei" (cercetări și proiect de execuție) și „Extruder cu cap rotativ pentru extruderea acetatului de etilenvinil" (proiect de execuție).

— „Plastometrul cu piston", POLIREO-01, realizat la catedră (fig. 5), este complet automatizat.

În domeniul *b*) au fost efectuate cercetări care au avut ca scop final realizarea unor utilaje sau instalații solicitate de producție, după cum urmează:

— Metodă și algoritm pentru calculul rezervoarelor sferice sub presiune de mare capacitate; cercetări în domeniul recipientelor sub presiune, și îndeosebi, al flanșelor cu nervuri, avînd ca scop economia de materiale (fig. 6).

— „Agregat cu tambur rotativ pentru extracția zahărului". Pe baza cercetărilor, în colaborare și cu alte catedre din I.P.B., s-a efectuat proiectul de execuție a agregatului, al cărui prototip va fi construit și pus în funcțiune în 1981.

— „Instalație-pilot de depresurizare pentru turnarea în forme vidate". *Noul procedeu de formare sub vid*, în vederea turnării pieselor din oțel, fontă sau neferoase, a fost elaborat în Institutul politehnic-București și are ca scop optimizarea activității în turnătorii și îmbunătățirea condițiilor de lucru ale muncitorilor din turnătorii. Noul procedeu răspunde pe deplin acestor cerințe (fig. 7). Procedeul a fost extins, construindu-se instalații similare celei din I.P.B. la următoarele uzine din capitală: „23 August", „Vulcan", „Semănătoarea", I.M.G.B., I.A.M.I.T., I.U.C. „Grivița Roșie" și I.U.P.S. (la ultimele două întreprinderi pe baza proiectelor elaborate în I.P.B.), precum și la Combinatul de utilaj greu-Iași, la întreprinderea „Tehnofrig" Cluj-Napoca și la Combinatul siderurgic-Galați.

— „Sită vibratoare sonică pentru epurarea apelor uzate" și „Ciur cu mișcare de ruliu".

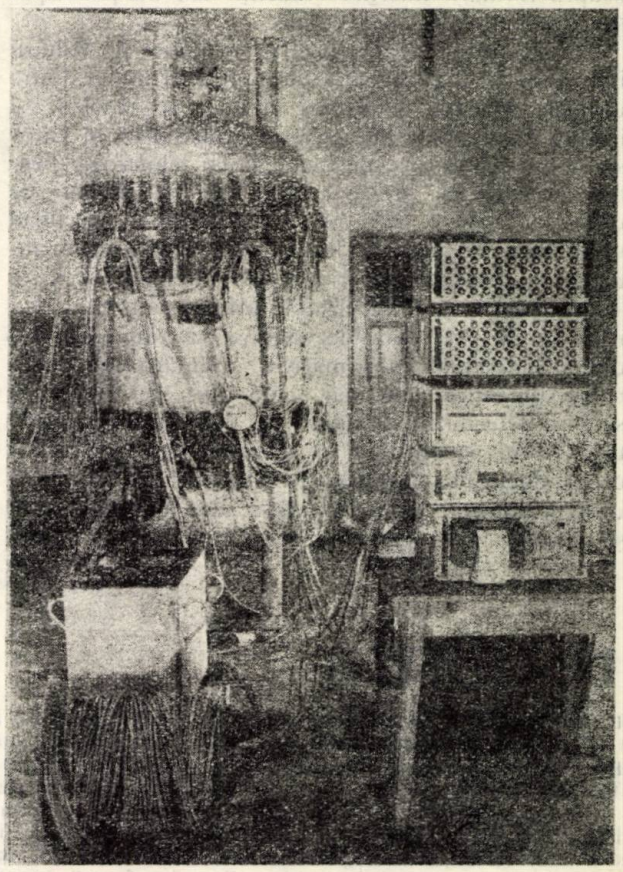


Fig. 6. Recipient cu flanșe nervurate (contract de cercetare și obiect al unei teze de doctorat, iar în prezent lucrare de laborator pentru studenți).

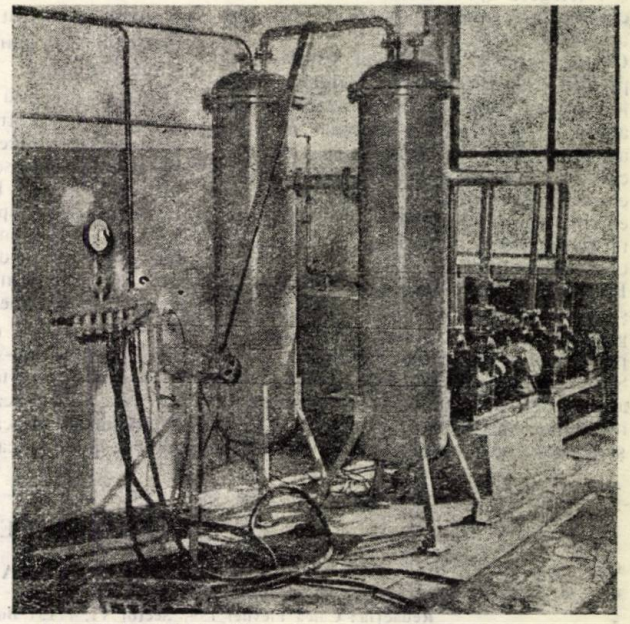


Fig. 7. Instalație-pilot de depresurizare în vederea formării sub vid, concepută și realizată în Institutul politehnic-București (catedrele utilaj tehnologic-chimic și turnătorie—forjă).

Toate aceste realizări, unele rod al colaborării multidisciplinare, posibilă în această adevărată cetate a ştiinţei şi tehnicii care se numeşte Institutul politehnic-Bucureşti, au avut, pe lîngă efectele economice, şi efecte — poate mai importante — morale asupra formării tinerilor studenţi care au participat sau au venit în contact cu ele.

Ţinînd seamă de perspectiva evoluţiei dezvoltării industriale în ţara noastră, de faptul că multe dintre utilajele specifice industriei chimice se regăsesc şi în alte industrii de proces, este probabil ca în viitor să se ajungă la specializarea „utilaj tehnologic pentru industrii de proces" prevăzută cu grupuri de *cursuri la alegere*, care să individualizeze specificul unor industrii, cum ar fi: chimică, petrochimică, alimentară, materiale de construcţii, metalurgică ş. a.

Printr-un învăţămînt flexibil, prin înmulţirea cursurilor la alegere, prin dezvoltarea şi adîncirea studiului individual ca urmare a orientării preocupărilor studenţilor tot mai mult către cercetare (cu scopul detectării, stimulării şi dezvoltării creativităţii), prin menţinerea şi diversificarea legăturilor cu producţia, se va putea asigura în viitor formarea unor absolvenţi de înaltă clasă, deschişi către nou şi creativi. Prin perfecţionarea lor continuă postuniversitară se va putea asigura nu numai menţinerea valorii lor iniţiale ci şi mărirea continuă a acesteia.

*

Dintotdeauna în ţara noastră şcoala a fost preţuită şi respectată. În noile condiţii create, cadrele universitare, cărturari, patrioţi, oameni de ştiinţă şi ingineri de prestigiu, prin activitatea lor contribuie direct atît la formarea omului-specialist, cît şi la progresul tehnic şi ascensiunea economică a ţării.

Azi progresul tehnic reprezintă una dintre căile prin care lumea poate fi îmbunătăţită prin ştiinţă.

Dispunem de un tineret cu reale capacităţi creatoare, care trebuie dirijate pe făgaşul potrivit, în sensul îndemnurilor pe care secretarul general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, l-a adresat tineretului în recenta expunere de la Adunarea festivă din Capitală, consacrată aniversării a 60 de ani de la făurirea Partidului Comunist Român.

„Învăţaţi şi munciţi, pregătiţi-vă temeinic pentru a putea sluji în orice împrejurare poporul, bunăstarea şi fericirea sa, libertatea şi independenţa patriei".

* * *

recenzie

L. PATAKI şi E. ZAPP: Basic analytical chemistry. **Bazele chimiei analitice.** Ed. Akademiai Kiadó, Budapest, 1980, 463 pag.

Dezvoltarea explozivă a ştiinţelor naturale şi a industriei implică soluţionarea unui număr tot mai mare de probleme din ce în ce mai complexe de chimie analitică. Standardele ridicate cer o cunoaştere şi o înţelegere aprofundată a chimiei proceselor pe care se bazează metodele analitice.

Cartea „Basic Analytical Chemistry", prezintă clasificarea metodelor analitice în scopuri didactice, şi unitatea chimiei analitice şi reflectă atitudinea generală adoptată faţă de problemele analitice care se referă la aplicarea legilor psihochimice la rezolvarea problemelor şi la clasificarea conceptelor de bază din termodinamică, cinetică, în contextul chimiei analitice.

Prin metoda de abordare a problemelor şi prin structura ei, lucrarea relevă o gîndire logică în tratarea şi soluţionarea problemelor de chimie analitică.

Spre deosebire de lucrările anterioare de acelaşi fel, această carte se bazează în întregime pe teoria Brönsted — Lowry şi tratează atît aspectele cantitative, cît şi cele calitative ale tehnicilor analitice. Pentru interpretarea fenomenelor se folosesc datele cele mai recente din publicaţiile de specialitate, astfel: se dau fracţiuni molare ale compuşilor protonaţi sau coordinaţi în diferite moduri ca funcţii de *p*H sau concentraţia-ligand, iar formele actuale ale acestor funcţii pentru acizii şi compuşii care apar cel mai des sînt calculate de computer şi reprezentate în diagrame.

Autorii au reuşit să abordeze întregul domeniu al chimiei analitice într-un singur volum.

După ce prezintă un studiu teoretic, în capitolul 1 sînt tratate aspecte ale disociaţiei electrolitice şi ale reacţiilor acizi-baze, amintindu-se de teoriile Arrhenius-Ostwald, Lewis, Pearson, Usanovici şi insistîndu-se asupra teoriei Brönsted — Lowry. De asemenea, acelaşi capitol tratează reacţiile de formare a complecşilor şi precipitatelor, reacţiile redox, precum şi sistemele de extracţie.

Capitolul 2 este dedicat analizei calitative, prezentîndu-se structura electronică a ionilor şi clasificarea acestora, grupul de reacţii ale cationilor şi anionilor, domeniul de aplicare al reactivilor organici în analiza calitativă. În continuare se prezintă alte tipuri de reacţii, metode speciale utilizate în analiza calitativă, precum şi procedeul general pentru analiza chimică.

În capitolul 3 sînt arătate diferitele domenii de analiză cantitativă, plecîndu-se de la teoria Brönsted — Lowry şi de la principiul donor-acceptor, cu aplicaţii concrete în analiza gravimetrică şi titrimetrică.

În continuare, capitolul 4 tratează metode de analiză instrumentală, trecîndu-se în revistă metodele electrochimice, spectroscopice, precum şi metodele analitice bazate pe fenomenul magnetic.

Capitolul 5 al cărţii este dedicat metodelor de separare, insistîndu-se asupra metodelor cromatografice.

Pentru a oferi o imagine completă asupra domeniului abordat, capitolul 6 tratează caracteristicile esenţiale ale tehnicilor de analiză chimică organică, cu referiri, în special, la metodele de analiză elementară şi la analiza grupelor funcţionale.

Cartea „Basic Analytical Chemistry" menţinîndu-se la un nivel ştiinţific ridicat, se remarcă printr-o deosebită claritate şi accesibilitate; ea se adresează deopotrivă chimiştilor şi studenţilor preocupaţi de însuşirea tehnicilor analitice.

GH. ROLEA

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.

Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/45/1981.

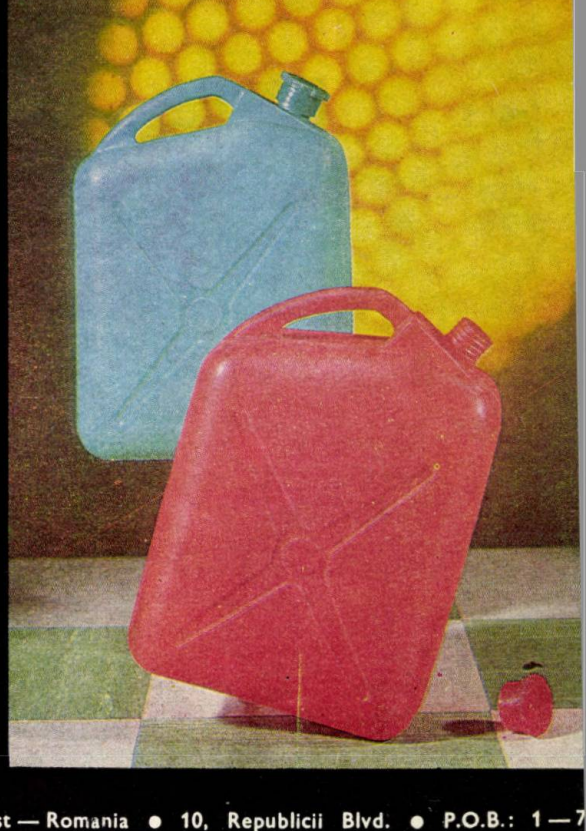
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

romanian processed plastics

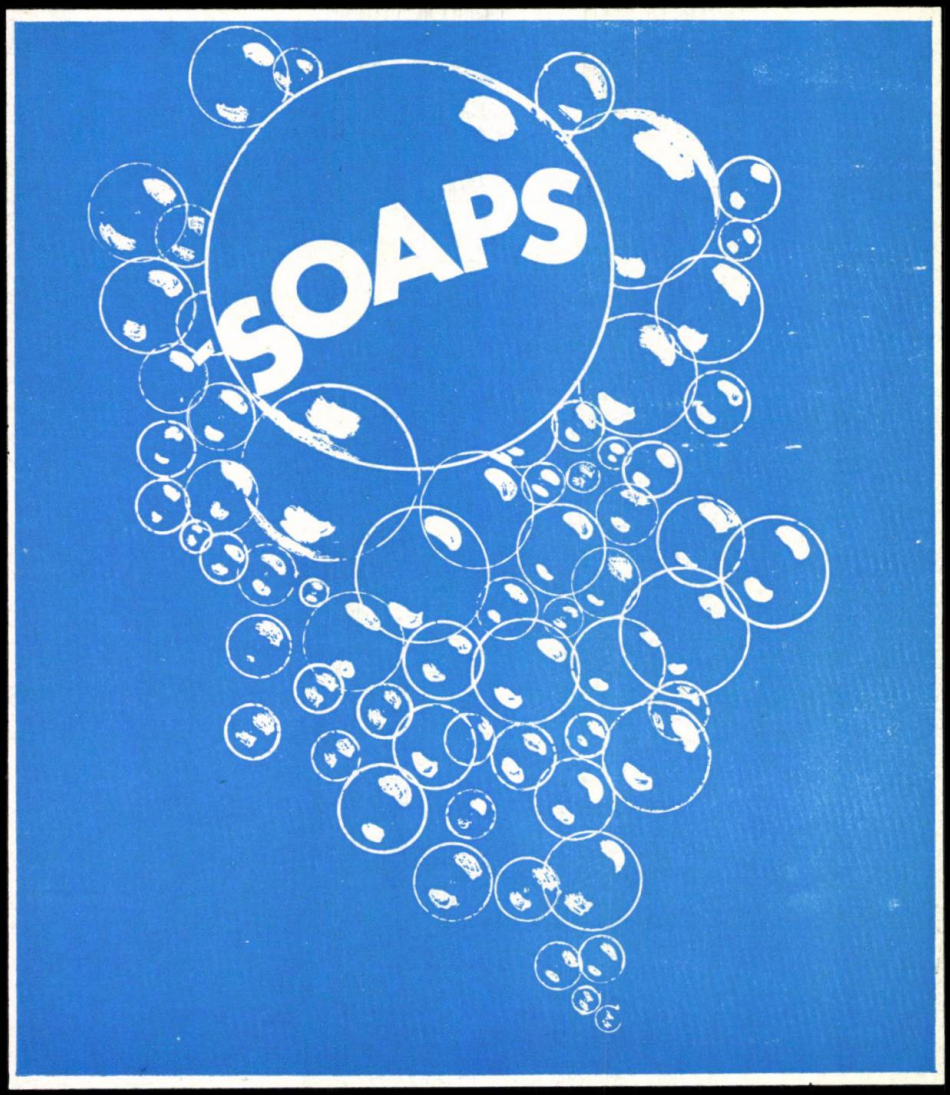
INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*



Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1—7
• Telephone: 16.06.36 • Telex: 011184, 011697 • Cables: Chimimportexport — Bucharest

romanian cosmetic toilet



CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

Exporter :
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Blvd.
Telephone : 16.06.36
Telex:011697
P.O.B.: 1—74
Cables : CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.
Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Among these :

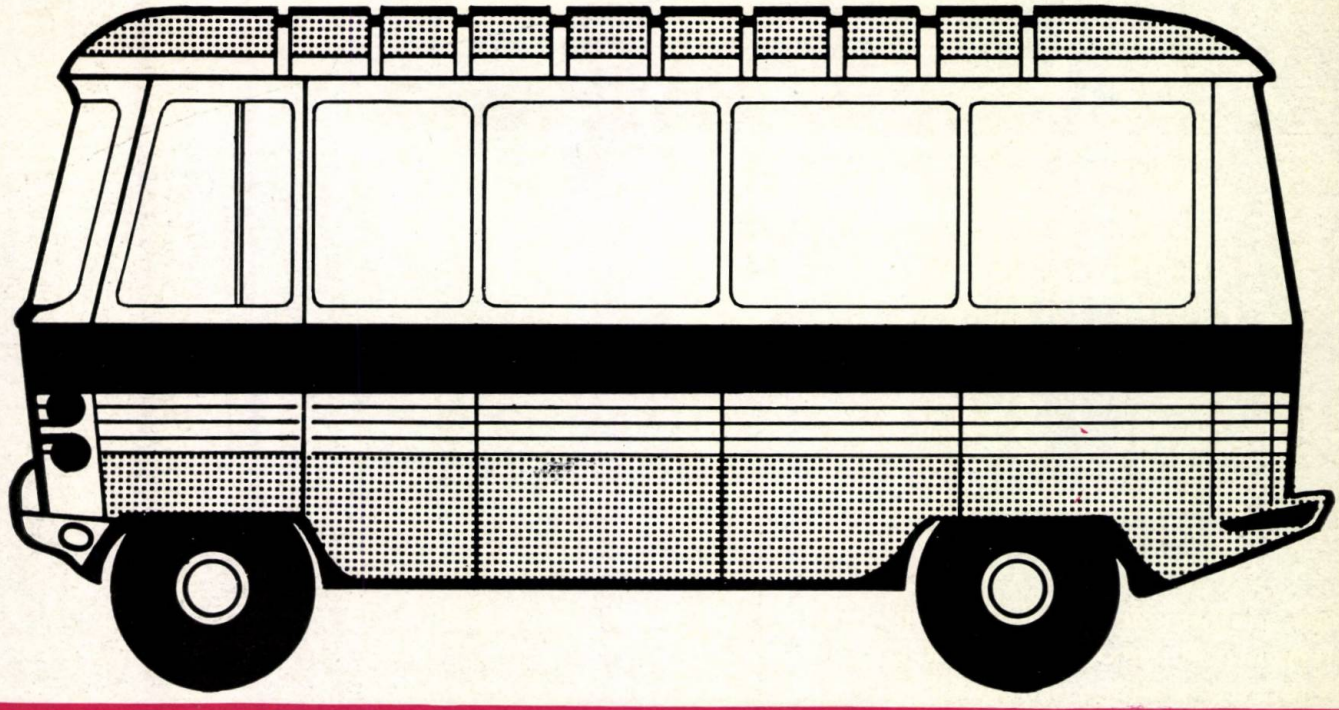
GIUVAER, SCOICA, FLORI DE MUNTE, LEBĂDA, PERLA LUX, VIS LUX, STELA, CRIZANTEMA, APOLLO, JUBILEU.

"PECO" MOTOR OILS

- SAE 30
- SAE 40
- 10W/30
- 20W/40

Good performance additive type oils having detergent, anti-oxidant, and protective properties.
They provide a choice between single and multigrade.
They meet the API service classifications SB, CB.
In addition the oils are of DEF-2101-D supplement 1 performance level.

The PECO MOTOR OILS are used in accordance with the manufacturer's technical recommendations.



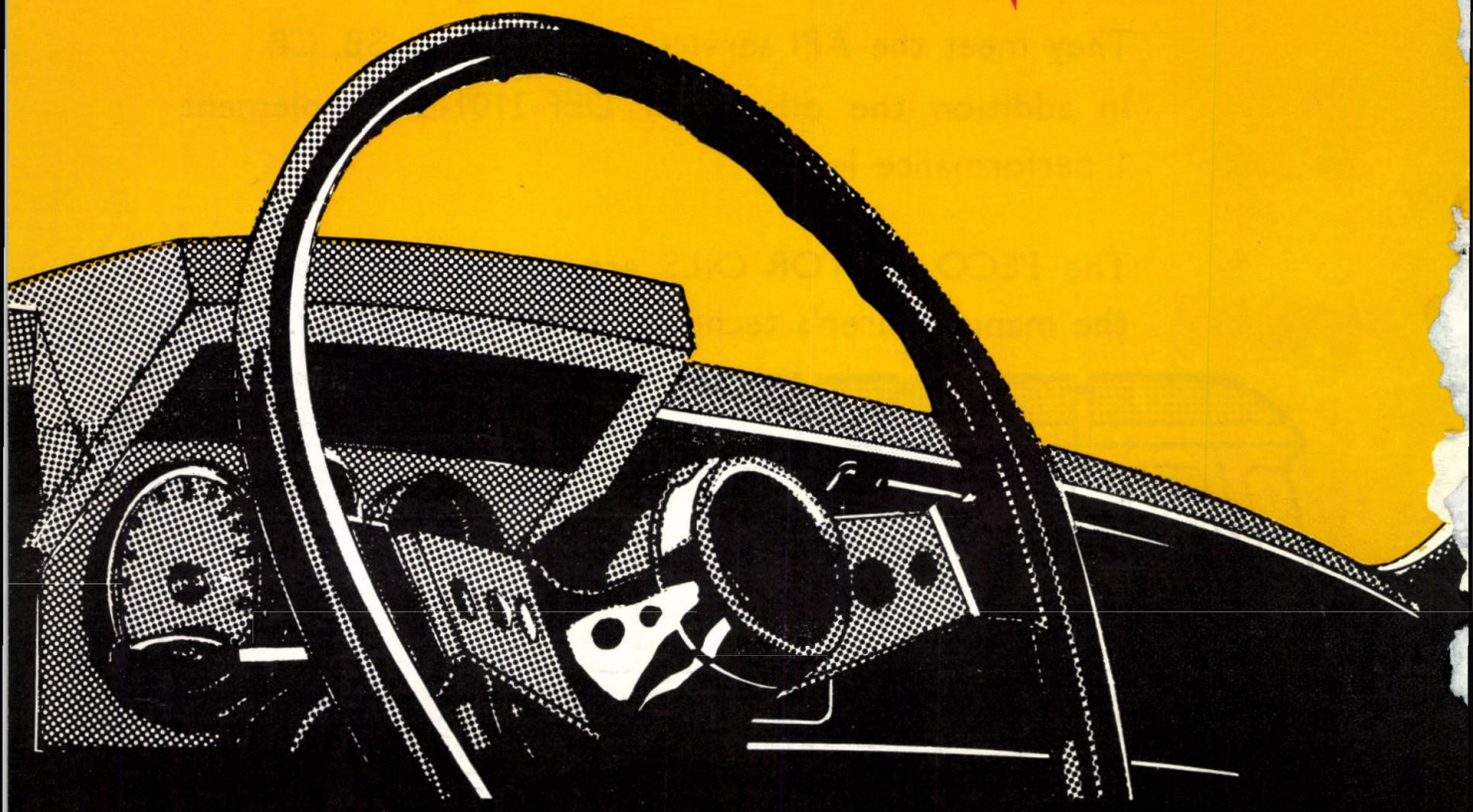
Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

11 Budişteanu Street • Bucharest — Romania • Telex: 10739 PECO R

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

1981 OKT. 02

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 011[illegible]
011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPO
Bucharest — Romania

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Septembrie 1981
vol. 32 pag. 833—936
Chem. Abs.:
RCBUAJ 32 (9) 833—936 (1981)

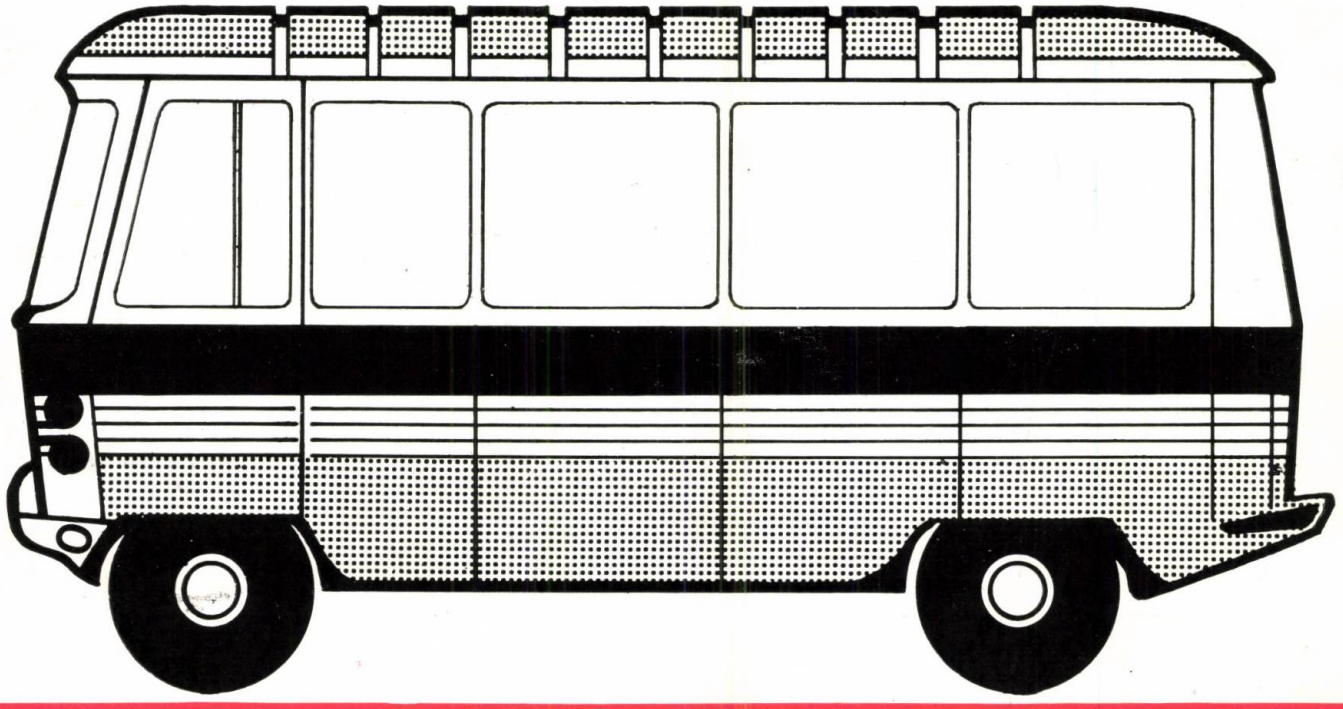
9

"PECO" MOTOR OILS

- SAE 30
- SAE 40
- 10W/30
- 20W/40

Good performance additive type oils having detergent, anti-oxidant, and protective properties.
They provide a choice between single and multigrade.
They meet the API service classifications SB, CB.
In addition the oils are of DEF-2101-D supplement 1 performance level.

The PECO MOTOR OILS are used in accordance with the manufacturer's technical recommendations.



Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

11 Budişteanu Street • Bucharest — Romania • Telex: 10739 PECO R

1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Septembrie 1981
vol. 32 pag. 833—936
Chem. Abstr.:
RCBUAU 32 (9) 833—936 (1981)

9

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *
Al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei 836

* * *
Al II-lea Congres național de chimie 837

M. GEORGESCU, I. DEACONESCU, C. HAGIOPOL și G. MORARU
Studiul reacțiilor de grefare la sinteza în emulsie a copolimerilor grefați ABS 845

R. AVRAM și M. TRIFAN
Oxidarea catalitică a *n*-alcanilor $C_{14}-C_{21}$ 848

T. BOTA, L. SÂRBU. M. TEUȘDEA, T. STOICA, M. OPREA, V. BĂDESCU și J. HERȘCOVICI
Reacții secundare în procesul de obținere industrială a anilinei în prezența catalizatorului Cu-Raney 853

I. ȘARAMET și F. G. COCU
Sinteza unor noi *p*-arilsulfoniltiobenzamide 855

M. CIUREANU, C. CERCASOV, F. CORNEA și M. CONTINEANU
Spectre de rezonanță magnetică nucleară în seria tioaciloilpiperididelor și tioaciloilmorfolidelor 861

GH. MARCU, GH. POP, C. NAȘCU și I. POP
Metode de obținere a acidului azotic, acidului clorhidric și amoniacului de înaltă puritate 867

EC. JURCONI și R. BUDA
Cinetica și mecanismul descompunerii complecșilor oxalici de Mn (III). Efecte de sare. II 873

I. ILIUȚĂ, S. CREȚU și C. ZAINEA
Cercetări privind utilizarea bentonitelor organofile tip Cosintam 403 ca aditivi pentru peliculogene 876

L. BADEA. I. BELCEA și A. CUTCUTACHE
Optimizarea concomitentă a bilanțurilor de materiale. și de energie termică ale unui sistem complex 881

L. FILIPESCU, F. E. DANEȘ și I. COSTEA
Criteriu de selecție a cristalizoarelor industriale 886

ȘT. IVĂȘCAN, R. I. FILIP și V. FILIP
Contribuții la studiul comportării la coroziune în medii de solvenți organici clorurați a unor materiale metalice III. Modelarea procesului 893

N. CALU, A. RANG, AL., CECAL, I. BERDAN și I. SANDU
Procedeu de depoluare a apei cu ioni de amoniu și recuperarea amoniacului 896

E. NEGOESCU, L. MUTIHAC, M. BOTEA, C. FĂRĂIANU, N. PALIBRODA și M. CULEA
Studiul compoziției uleiului volatil obținut din mușețel *(Matricaria Chamomillae)* 902

N. BOLD și A. TUDOR
Determinarea spectrofotometrică a B(III) cu acid alizarin sulfonic 909

GH. ROLEA și M. S. TĂTARU
Determinarea cantitativă a 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolului prin metode spectrofotometrice în IR și UV 912

SCURTE COMUNICĂRI

I. STAN, E. CHIFU și Z. FINTA
Efectul Marangoni și difuziunea convectivă pe o interfață sferică 916

E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU și M. COJOCARU
Uscarea înaintată a cloroformului și a butanolului 917

Noutăți pe meridiane 917 ● Recenzii 844, 860 ● Brevete 872, 880, 885, 892, 915 ● Documentare 925

COPERTA: Combinatul de fibre sintetice — Vaslui. Aspect interior

CONTENTS

M. GEORGESCU, I. DEACONESCU, C. HAGIOPOL, G. MORARU

Study of Grafting Reactions in Emulsion Synthesis of ABS Graft Copolymers 845

R. AVRAM, M. TRIFAN

Catalytic Oxidation of *n*-Alkanes C_{14}—C_{21} 848

T. BOTA, L. SÂRBU, M. TEUȘDEA, T. STOICA, M. OPREA, V. BĂDESCU, J. HERȘCOVICI

Secondary Reactions in Industrial Manufacturing Process of Aniline in Presence of Cu-Raney Catalyst 853

I. ȘARAMET, F.G. COCU

Synthesis of some New *p*-Arylsulphonylthiobenzamides 855

M. CIUREANU, C. CERCASOV, F. CORNEA, M. CONTINEANU

Nuclear Magnetic Resonance in Thioacyloilpiperidides and Thioacyloilmorpholides 861

GH. MARCU, GH. POP, C. NAȘCU, I. POP

Methods to Obtain High Purity Nitric Acid, Hydrochloric Acid and Ammonia 867

EC. JURCONI, R. BUDA

Kinetics and Mechanism of Mn (III) Oxalic Complex Decomposition. Salt Effects. II 873

I. ILIUȚĂ, S. CREȚU, C. ZAINEA

Investigations on the Utilization of Organophile Bentonites Type Cosintam 403 as Additives in Film-Forming Products 876

L. BADEA, I. BELCEA, A. CUTCUTACHE

Simultaneous Optimization of Material and Heat Balances of a Complex System 881

L. FILIPESCU, F. DANEȘ, I. COSTEA

Selection Criterion for Commercial Crystallizers 886

ȘT. IVĂȘCAN, R.I. FILIP, V. FILIP

Contributions to the Study on Corrosion Behaviour of Metallic Materials in Media of Chlorinated Organic Solvents. III. Process Modelling 893

N. CALU, A. RANG, AL. CECAL, I. BERDAN, I. SANDU

Water Treatment Process with Ammonium Ions and Ammonia Recovery 896

E. NEGOESCU, L. MUTIHAC, M. BOTEA, C. FĂRĂIANU, N. PALIBRODA, M. CULEA

Study on the Composition of Volatile Oil Obtained from *Matricaria Chamomillae* 902

N. BOLD, A. TUDOR

Spectrophotometric Determination of B(III) with Alizarin Sulphonic Acid 909

GH. ROLEA, S.M. TĂTARU

Quantitative Determination of 2,6-Di-Tertiary-Buthyl-4- Methyl- Phenol by IR and UV Spectrophotometric Methods 912

BRIEF REPORTS

I. STAN, E. CHIFU, Z. FINTA

Marangoni Effect and Convective Scattering on a Spherical Interface 916

E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, M. COJOCARU

Advanced Drying of Chloroform and Butanol 917

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 București,Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

COVER: Combinat of Synthetic Fibres — Vaslui. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

М. ДЖЕОРДЖЕСКУ, И. ДЕАКОНЕСКУ, К. ХАДЖИОПОЛ, Г. МОРАРУ

Изучение реакций прививки при синтезе в эмульсии привитых сополимеров АБС 845

Р. АВРАМ, М. ТРИФАН

Каталитическое окисление *n* — алканов C_{14}—C_{21} 848

Т. БОТА, Л. СЫРБУ, М. ТЕУШДЯ, Т. СТОЙКА, М. ОПРЯ, В. БЭДЕСКУ, Ж. ХЕРШКОВИЧ

Побочные реакции в процессе промышленного получения анилина в присутствии катализатора медь Ранея 853

И. ШАРАМЕТ, Ф. Г. КОКУ

Синтез новых п — арилсульфонилтиобензамидов 855

М. ЧУРЯНУ, К. ЧЕРКАСОВ, Ф. КОРНЯ, М. КОНТИНЯНУ.

Спектры ядерного магнитного резонанса в ряду тиоацилоилпиперидов и тиоацилоилморфолидов 861

Г. МАРКУ, Г. ПОП, К. НЯКШУ, И. ПОП

Способы получения азотной кислоты, серной кислоты и аммиака высокой чистоты 867

ЕК. ЖУРКОНИ, Р. БУДА

Кинетика и механизм разложения оксалатных комплексов Мп(III). Солевые эффекты. II 873

И. ИЛИУЦЭ, С. КРЕЦУ, К. ЗАЙНЯ

Исследования по применению органофильных бентонитов типа Косинтам 403 в качестве присадок для пленкообразующих веществ 876

Л. БАДЯ, И. БЕЛЧЕА, А. КУТКУГАКЕ

Моделирование материальных балансов химических установок системовым поступом 881

Л. ФИЛИПЕСКУ, Ф. ДАНЕШ, И. КОСТЯ

Критерии выбора промышленных кристаллизаторов 886

ШТ. ИВЫШКАН, Р. И. ФИЛИП, В. ФИЛИП

Вклад в изучение поведения некоторых металлических материалов при коррозии в среде хлорсодержащих органических растворителей. III. Моделирование процесса 893

Н. КАЛУ, А. РАНГ, АЛ. ЧЕКАЛ, И. БЕРДАН, И. САНДУ

Способ очистки воды с помощью аммониевых ионов и рекуперации аммиака. 896

Е. НЕГОЕСКУ, Л. МУТИХАК, М. БОТЯ, К. ФЭРЭЯНУ, Н. ПАЛИБРОДА, М. КУЛЯ

Изучение состава летучего масла, полученного из ромашки (Matricaria Chamomillae). 902

Н. БОЛД, А. ТУДОР

Сректрофотометрическое определение B(III) с ализаринсульфоновой кислотой 909

Г. РОЛЯ, С. М. ТЭТАРУ

Количественное определение 2,6-ди-*терц*-бутил-4-метилфенола при помощи спектрофотометрических методов в УФ и ИК 912

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. СТАН, Е. КИФУ, З. ФИНТА

Эффект Марангони и конвективная диффузия на сверической поверхности раздела. 916

Е. ПОПОВИЧ, А, ВАСИЛЕ, М. АЛЕКСАНДРОАЕЙ, М. КРУЧАНУ М. КОЖОКАРУ

Глубокая осушка хлороформа и бутанола 917

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему здресу:
Revista de Chimie, R-77131 București, Calea Plevnei, nr. 139, C. P. 12-202, România

ОБЛОЖКА: Комбинат Синтетических Волокон – Васлуи. Внутренний вид.

INHALT

M. GEORGESCU, I. DEACONESCU, C. HAGIOPOL, G. MORARU

Untersuchung der Pfropfungsreaktionen bei der Synthese der gepfropften Mischpolymere in Emulsion 845

R. AVRAM, M. TRIFAN

Katalytische Oxydation der $C_{14}-C_{21}$-*n*-Alkane 848

T. BOTA, L. SÂRBU, M. TEUŞDEA, T. STOICA, M. OPREA, V. BĂDESCU, J. HERŞCOVICI

Nebenreaktionen im industriellen Gewinnungsprozess des Anilins in Gegenwart des Raney-Kupferkatalysators 853

I. ŞARAMET, F. G. COCU

Synthese einiger neuen *p*-Arylsulfonilthiobenzamide 855

M. CIUREANU, C. CERCASOV, F. CORNEA, M. CONTINEANU

Spektren der magnetischen Kernresonanz in der Reihe der Thioazyloilpiperidine und Thioazyloilmorpholidine 861

GH. MARCU, GH. POP, C. NAŞCU, I. POP

Herstellungsverfahren der Salpetersäure, der Salzsäure und des Ammoniaks von hohem Reinheitsgrad 867

EC. JURCONI, R. BUDA

Kinetik und Zersetzungsvorgang der oxalischen Komplexverbindungen Mn (III). Salzeffekte. II 873

I. ILIUŢĂ, S. CREŢU, C. ZAINEA

Forschungen in bezug auf die Verwendung der organophylen Bentonite, Typ Consintam 403, als Zuschlagmittel für Folienstoffe 876

L. BADEA, I BELCEA, A. CUTCUTACHE

Gleichzeitige Optimisierung der Materialbilanzen und der Wärmeenergie eines Komplexsystems 881

I. FILIPESCU, F. DANEŞ, I. COSTEA

Auswahlkriterium der industriellen Kristallisatoren 886

ŞT. IVĂŞCANU, R. I. FILIP, V. FILIP

Beiträge zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens einiger Metallwerkstoffe in Medien chlorierter organischer Lösungsmittel. III. Modellierung des Prozesses 893

N. CALU, A. RANG, AL. CECAL, I. BERDAN, I. SANDU

Abwasserreinigung mit Ammoniumionen und Ammoniumrückgewinnung 896

E. NEGOESCU, L. MUTIHAC, M. BOTEA, C. FĂRĂIANU, N. PALIBRODA, M. CULEA

Untersuchung der Zusammensetzung des aus Kamille gewonnenen flüchtigen Öls 902

N. BOLD, A. TUDOR

Spektrophotometrische Bestimmung des B(III) mit Sulfonalizarinsäure 909

GH. ROLEA, S. M. TĂTARU

Mengenbestimmung des 2,6,-Di-Terzbuthyl-4-Methyl-Phenols durch spektrophotometrische Verfahren in Infrarot und Ultraviolett 912

KURZNACHRICHTEN

I. STAN, E. CHIFU, Z. FINTA

Marangoni-Effekt und konvektive Diffusion auf einer sphärischen Interferenz 916

E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAIEI, M. CRUCEANU, M. COJOCARU

Fortgeschrittene Trocknung des Chloroforms und Butanols 917

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

TITELBILD: Kunststoffaserkomb ina - Vaslui. Innenansicht.

SOMMAIRE

M. GEORGESCU, I. DEACONESCU. C. HAGIOPOL, G. MORARU

Etude des réactions de greffage dans la synthèse en émulsion des copolymères greffés ABS 845

R. AVRAM, M. TRIFAN

Oxydation catalytique des *n*-alcanes $C_{14}-C_{21}$ 848

T. BOTA, L. SÂRBU, M. TEUŞDEA, T. STOICA, M. OPREA, V. BĂDESCU, J. HERŞCOVICI

Réactions secondaires au processus d'obtention industrielle de l'aniline en présence du catalyseur Cu—Raney 853

I. ŞARAMET, F.G. COCU

Synthèse de quelques nouveaux *p*-arylsulfonilthiobenzamides 855

M. CIUREANU, C. CERCASOV, F. CORNEA, M. CONTINEANU

Spectres de résonance magnétique nucléaire dans la série des thioacyloilpipéridides et des thioacyloilmorpholides 861

GH. MARCU, GH, POP, C. NAŞCU, I. POP

Méthodes d'obtention de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniac de grande pureté 867

EC. JURCONI, R. BUDA

Cinétique et mécanisme de la décomposition des complexes oxalyques de Mn (III). Effets de sel. II 873

I. ILIUŢĂ, S. CREŢU, C. ZAINEA

Recherches concernant l'utilisation des bentonites organophiles de type Cosintam 403 comme additifs pour les filmogènes 876

L. BADEA, I, BELCEA, A. CUTCUTACHE

Modelage des bilans des matières des installations chimiques pour abordage systhèmique 881

L. FILIPESCU, F. DANEŞ, I. COSTEA

Critère de sélection des cristalliseurs industriels 886

ŞT. IVĂŞCANU, R.I. FILIP, V. FILIP

Contributions à l'étude du comportement à la corrosion en milieux de solvents organiques chlorurés de quelques matériaux métalliques. III. Modelage du processus 893

N. CALU, A. RANG, AL. CECAL, I. BERDAN, I. SANDU

Procédé d'épuration de l'eau à l'aide des ions d'ammonium et la récupération de l'ammoniac 896

E. NEGOESCU, L. MUTIHAC, M. BOTEA, C. FĂRĂIANU, N. PALIBRODA, M. CULEA

Etude de la composition de l'huile volatile obtenue de la camomille 902

N. BOLD, A. TUDOR

Détermination spectrophotométrique du B (III) avec acide alizarin sulfonique 909

GH. ROLEA, S.M. TĂTARU

Détermination quantitative du 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthyle-phénol par méthodes spectroscopiques en IR et UV 912

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. STAN, E. CHIFU, Z. FINTA

Effet Marangoni et la diffusion convective sur une interface sphérique 916

E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, M. COJOCARU

Séchage avancé du chloroforme et de l'alcool butilique 917

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România.

LA COUVERTURE: Combinat de fibres synthétiques — Vaslui. Aspect intérieur.

AL XVI-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL DE ISTORIE A ȘTIINȚEI

O prestigioasă reuniune internațională avînd ca temă „Știință și tehnologie, umanism și progres"

București, 27 august — 3 septembrie 1981

Sub înaltul patronaj al tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Excutiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, între 27 august și 3 septembrie a.c. au avut loc la București lucrările celui de-al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei. La această prestigioasă reuniune, organizată de Uniunea Internațională de Istorie și Filozofie a Științei — divizia de istoria științei, cu sprijinul UNESCO — și Academia Republicii Socialiste România, au participat peste 1200 oameni de știință, specialiști din peste 50 de țări ale lumii, de pe toate continentele, precum și oameni de știință și specialiști români.

Congresul, eveniment științific de prestigiu, s-a desfășurat în 14 secțiuni științifice — au fost susținute 800 de comunicări — și 7 ședințe tematice, pe grupe și subgrupe de lucru, fiecare dintre acestea ocupîndu-se de trecutul științei din toate domeniile cunoașterii. De asemenea, în cadrul congresului au avut loc 12 simpozioane, în care au fost dezbătute, îndeosebi, implicațiile științei în mersul înainte al societății umane („Tehnologie, umanism și pace", „Știința, tehnologia și problemele dezvoltării sociale", „Revoluția în biologia secolului al XX-lea", „Savanți români deschizători de drumuri în știință", „Istoria științei și pacea", „Succesele actuale ale științei românești, temeiuri pentru istoria de mîine" etc.). Tot în cadrul acelorași manifestări au avut loc 4 importante aniversări: 1000 de ani de la nașterea lui Avicena, 200 de ani de la nașterea lui Denis Poisson și de la nașterea lui Georges Stephenson, și 100 de ani de la nașterea lui George (Gogu) Constantinescu.

Cu acest prilej — la propunerea României — s-a organizat o masă rotundă în cadrul căreia s-au analizat principalele tendințe ale dezvoltării în viitor a științei și tehnologiei.

Alegerea capitalei României drept gazdă a acestei importante manifestări internaționale se datorește prestigiului științific cîștigat de țara noastră pe plan internațional, politicii de pace, colaborare cu toate statele, de independență și suveranitate națională, promovată de România, politică ilustrată cu forță de convingere și admirabilă consecvență de președintele Nicolae Ceaușescu.

Succesele spectaculoase ale științei din epoca noastră sînt cunoscute. Ele ne-au îndreptățit să afirmăm că trăim în plină revoluție științifică și tehnică.

Este vorba, de asemenea, despre bogatul tezaur al creației științifice și tehnice populare pe aceste locuri, de frumoasă tradiție științifică a epocii moderne din perioada de început a civilizației tehnologice, în care se înscriu nume de savanți de faimă mondială, cum ar fi: Ștefan Procopiu în fizică și electronică, Petru Poni, Istrati și Neni-

Urmare în pag. 842

AL II-LEA CONGRES NAȚIONAL DE CHIMIE

Amplă și prestigioasă manifestare științifică pentru progresul cercetării științifice și dezvoltării tehnologice în industria chimică

București, 7 — 10 septembrie 1981

Sub înaltul patronaj al tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C al P.C.R., prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, între 7 și 10 septembrie 1981 s-au desfășurat la București lucrările celui de-al doilea Congres național de chimie, importantă manifestare științifică menită să pună în evidență aportul sporit pe care activitatea de cercetare științifică și inginerie tehnologică l-a avut la dezvoltarea chimiei, modul în care se îndeplinesc sarcinile complexe și mobilizatoare ce revin chimiei românești în lumina obiectivelor stabilite de cel de-al XII-lea Congres al partidului, a orientărilor și indicațiilor date de secretarul general al partidului, președintele Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu, direcțiile prioritare în care trebuie să se acționeze pentru ridicarea întregii activități a industriei chimice la o nouă calitate, superioară, pentru valorificarea într-o măsură sporită a importantului potențial de care dispune cercetarea științifică, a capacității creatoare a chimiștilor noștri.

În prezidiul congresului, împreună cu tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, au luat loc tovarășii acad. prof. Ion Ursu, prim-vicepreședinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie, acad. prof. Cristofor Simionescu, directorul Institutului „Petru Poni" din Iași, acad. prof. Ecaterina Ciorănescu—Nenițescu, directorul Centrului de chimie organică, prof. Gheorghe Marcu, directorul Institutului de chimie din Cluj-Napoca, Viorica Dobrescu, director adjunct științific al Institutului de cercetări chimice-ICECHIM, Tănase Volintiru, directorul Institutului de cercetări pentru prelucrarea cauciucului și maselor plastice.

Organizat sub egida Institutului central de chimie, care grupează întregul potențial de cercetare și proiectare din acest domeniu, congresul a reunit academicieni, oameni de știință, cercetători, cadre didactice din învățământul superior de profil, proiectanți, specialiști din alte ramuri ale economiei naționale, din combinate și întreprinderi chimice.

Au luat parte ca invitați oameni de știință din Austria, Marea Britanie, Bulgaria, Cehoslovacia,

Urmare în pag. 838

continuare din pag. 837

R. P. Chineză, Ecuador, Egipt, Elveția, Franța, R. D. Germană, R. F. Germania, Grecia, Italia, Polonia, Spania, S.U.A., Ungaria și U.R.S.S.

La deschiderea lucrărilor congresului a luat cuvîntul tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu. Analiză profundă a rezultatelor obținute în țara noastră, în cercetarea fundamentală și aplicativă, cuvîntarea a evidențiat rolul sporit al creației tehnico-științifice originale în dezvoltarea industriei chimice, prioritățile programelor de cercetare, corelate cu necesitățile producției, capacitatea sa de a conferi activității industriale un caracter mai dinamic, mai eficient.

În cursul cuvîntării tovarășei Elena Ceaușescu s-au făcut referiri la direcțiile de acțiune în viitor pentru valorificarea superioară a energiei și resurselor de materii prime:

„În cadrul întregii activități de cercetare se va pune un accent deosebit pe elaborarea de noi tehnologii și pe modernizarea celor existente, astfel încît să se asigure o valorificare superioară a materiilor prime, realizarea unor consumuri minime de materiale și energie, obținerea de produse de înaltă calitate".

S-a arătat în continuare că „Prin întreaga sa activitate, cercetarea va trebui să asigure dezvoltarea și perfecționarea continuă a producției în industria chimică, astfel încît această ramură de vîrf a economiei naționale să-și îndeplinească în cele mai bune condiții importantele sarcini ce-i revin în actualul cincinal".

S-a subliniat, de asemenea, „că realizarea marilor sarcini ce revin chimiei în acest cincinal impune o activitate susținută atît din partea unităților producătoare, cît și a celor de cercetare și proiectare, o conlucrare tot mai strînsă, în cadrul colectivelor mixte, în vederea reducerii fazei cercetare—pilot—producție și introducerii cît mai rapide în practică a rezultatelor cercetării, a perfecționării continue a proceselor tehnologice".

Printr-o conlucrare activă între cercetare și producție trebuie să se realizeze reducerea consumurilor de materiale, creșterea productivității muncii, intensificarea tipizării materialelor și tehnologiilor, în scopul realizării de produse de înaltă calitate și cu cheltuieli minime, cu o eficiență și rentabilitate sporită.

S-a pus accentul, de asemenea, pe intensificarea cercetării interdisciplinare, pe întărirea continuă a conlucrării cu învățămîntul, cu producția în vederea realizării unor produse și tehnologii de tehnicitate și complexitate tot mai mare competitive cu cele mai noi cuceriri realizate în acest domeniu pe plan mondial.

În cuvîntare s-a mai menționat că „este necesar să fie dezvoltată în continuare colaborarea cu institutele similare din țările socialiste, din toate țările lumii, fără deosebire de orînduire socială, pentru soluționarea unor probleme de interes comun, să fie întărită participarea țării noastre la conlucrarea științifică internațională, la schimbul mondial de valori științifice și tehnice în domeniul chimiei".

S-a subliniat, de asemenea, faptul că trebuie „Să militäm ca știința să contribuie activ la soluționarea marilor probleme ale lumii de azi — privind energia, materiile prime, alimentația, apa, sănătatea— la progresul și civilizația întregii umanități!".

În continuare, în cadrul ședinței inaugurale, tovarășul Gheorghe Caranfil a prezentat referatul cu tema „Dezvoltarea industriei chimice din țara noastră".

„Rod al politicii științifice, clarvăzătoare a partidului nostru, a secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, industria chimică și petrochimică a făcut obiectul unui amplu program de dezvoltare, în strînsă corelare cu celelalte ramuri industriale, asigurîndu-i-se un ritm prioritar — se arată în referat. Urmare a aplicării consecvente a acestei politici, producția industrială chimică reprezenta în 1980 circa 11% din producția industrială a țării. În perioada cincinalului 1976—1980 ritmul mediu anual de dezvoltare al producției chimice a fost de 9,6%, ritm obținut prin realizarea în acest sector a numeroase investiții, prin crearea și dezvoltarea de noi capacități de producție.

Sprijinul acordat, îndrumările primite ca urmare a deselor vizite făcute în instalațiile chimice de către tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu au stimulat puternic dezvoltarea acestei ramuri și putem afirma azi că industria chimică românească asigură în cea mai mare parte produsele necesare economiei naționale participînd activ la schimburile internaționale de mărfuri, în același timp".

După ce a trecut în revistă direcțiile de bază și prioritățile programelor de dezvoltare a chimiei, referatul a subliniat contribuția pe care trebuie să o aducă oamenii de știință, cercetătorii, lucrătorii din acest domeniu la înfăptuirea acestor sarcini.

„Cercetarea românească, condusă și îndrumată permanent de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, de al cărui nume se leagă toată dezvoltarea industriei chimice românești, participă nemijlocit la realizarea tuturor obiectivelor industriei chimice — se arată în continuare în referat.

Legată strîns de interesele dezvoltării economiei naționale, de soluționarea celor mai actuale probleme de tehnică și tehnologie chimică, cercetarea chimică românească a asigurat și asigură tehnologiile necesare dezvoltării și modernizării continue a industriei chimice românești, creșterea continuă a eficienței producției, mărirea permanentă a capacității industriei noastre de a participa în măsură tot mai mare la schimburile internaționale de tehnologii, la industrializarea țărilor în curs de dezvoltare.

„Rog să-mi permiteți să aduc aici, în fața participanților la cel de-al II-lea Congres național de chimie — a spus ministrul industriei chimice — un călduros omagiu tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu pentru contribuția directă la dezvoltarea cercetării și științei românești, la dezvoltarea susținută a industriei chimice din patria noastră, la dezvoltarea științei și cercetării chimice mondiale".

Al II-lea Congres național de chimie a reprezentat un eveniment științific prestigios, atît prin amploarea participării — peste 1 000 de delegați din țară și din peste alte 21 de țări —, cît și prin valoarea ridicată a comunicărilor științifice prezentate, bogate în idei originale, documentate, de o diversitate tematică remarcabilă.

Lucrările s-au desfășurat în 8 secții de specialitate care au cuprins domeniile principale ale activității de cercetare științifică și inginerie tehnologică din chimie. Au fost prezentate 660 de comunicări științifice, 413 lucrări sub formă de „poster".

Secția polimeri

S-au prezentat comunicări pe o tematică foarte largă, referitoare la: sinteza, caracterizarea, prelucrarea elastomerilor, materialelor plastice, firelor și fibrelor sintetice, polimeri pentru lacuri.

În cadrul acestei secții cea mai mare pondere au avut-o lucrările conduse și elaborate sub îndrumarea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

Lucrările prezentate au reflectat cele mai noi realizări ale științei chimice din țara noastră din domeniul cumpușilor macromoleculari, în special al cauciucurilor sintetice. Acestea au avut ca obiective mai importante:

— perfecționarea tehnologiilor industriale, în scopul reducerii consumurilor materiale și energetice, îmbunătățirii productivității și calității produselor, ca, de exemplu: studiile privind îmbunătățirea proprietăților cauciucurilor *cis*-1,4-poliizoprenic, ale amestecului E.P.D.M. — cauciuc nitrilic, utiilzarea poliizoprenului în anvelope radiale, studiile privind perfecționarea tehnologiilor de obținere a polimerilor și copolimerilor stirenici, etilenă—acetat de vinil, acrilici, copoliesteri;

— diferite aspecte științifice și tehnologice foarte noi din chimia macromoleculelor și din domenii de graniță ale acesteia, ca: polimerizarea în plasmă sau electroinițiată, polimerizare prin suspensie inversă, aplicațiile bionicei în sinteza polimerilor;

— polimeri noi îndeosebi cei cu însușiri speciale, ca polifenilenoxidul, polimerii termostabili și fotoconductori, materiale necesare pentru industriile de vîrf ale economiei naționale;

— elucidarea unor aspecte privind interdependența dintre structura și proprietățile polimerilor.

S-a conturat interesul pentru colaborări cu Academiile de științe din R. P. Bulgaria și R. P. Ungară în domeniul morfologiei și degradării polimerilor.

Secția de chimie organică

Lucrările susținute au avut caracter aplicativ și un înalt nivel științific. S-au remarcat comunicările privind relația structură—activitate în domeniul pesticidelor și medicamentelor, precum și lucrări de cinetică și mecanisme ale unor reacții de esterificare, aminare, nitrilare, cuaternizare, izomerizare și alchilare în condiții tehnologice.

De asemenea, o serie de lucrări au scos în evidență noi aspecte care îmbogățesc patrimoniul științific al chimiei organice, punînd un accent deosebit pe utilizarea metodelor fizico-chimice moderne.

Secția petrochimie și carbochimie

Tematica referatelor prezentate în această secție s-a axat în general pe noi surse de hidrocarburi pentru chimizare, scheme complexe de prelucrare a țițeiului și de valorificare chimică a fracțiunilor petroliere, procese de piroliză și de oxidare a hidrocarburilor, sisteme de separare și chimizare a aromaticelor, sinteze de componenți octanici pentru benzină și aditivi pentru lubrifianți, precum și procese de gazificare a combustibililor solizi inferiori și de valorificare a produselor de cocserie.

Referatele prezentate au evidențiat posibilitatea lărgirii bazei de hidrocarburi destinate chimizării prin creșterea gradului de recuperare a țițeiului utilizînd microemulsii, efectuarea de cercetări geochimice, prospectarea zăcămintelor de șisturi combustibile, extracția fracțiunilor de hidrocarburi din nisipurile bituminoase, recuperarea hidrocarburilor din gazele de cocserie, valorificarea alchilaromaticelor de la reformare și piroliză și sinteza hidrocarburilor prin transformarea catalitică a metanolului.

Secția chimie anorganică și metale neferoase

Lucrările prezentate în cadrul acestei secții au prezentat un caracter teoretic pronunțat cu posibilități reale de aplicabilitate.

S-au făcut propuneri pentru o nouă structură a combinațiilor anorganice, s-au prezentat studii foarte variate asupra complecșilor polinucleari cu metalele.

S-au remarcat, de asemenea, studiile de sinteză în domeniul chimiei coordinative a liganzilor. Totodată merită să fie menționate lucrările de tehnologie aplicată în domeniul valorificării minereurilor indigene sărace pentru obținerea sulfului, sărurilor de potasiu, complecșilor de molibden, wolfram, titan, zirconiu, pămînturi rare, precum și preocupările pentru creșterea eficienței prin reducerea cheltuielilor materiale și, în special, reducerea consumului specific de energie.

Un alt aspect prezentat în lucrări l-au constituit preocupările privind reducerea poluării mediului înconjurător, precum și pentru reconsiderarea subproduselor de fabricație ca surse de materii prime.

Secția cataliză și catalizatori

Tematica lucrărilor prezentate în această secție s-a axat pe următoarele direcții de cercetare:

Catalizatori noi sau perfecționați; metode și tehnici noi de cercetare și de caracterizare; procese catalitice; cercetări fundamentale.

Majoritatea lucrărilor au evidențiat preocupările privind fabricarea de catalizatori noi sau perfecționați. S-au prezentat, de asemenea, cercetări referitoare la: sinteza și caracterizarea suporților de alu-

mine și zeoliți sintetici; elaborarea și caracterizarea catalizatorilor de tip spinelic pentru oxidohidrogenarea butenelor la butadienă; catalizatori superactivi pentru polimerizarea și dimerizarea etenei; procesul de piroliză catalitică; conversia cu vapori de apă a metanolului impurificat cu hidrocarburi C_2—C_4; catalizatori și procese de alchilare aromatică; catalizatori pentru protecția mediilor gazoase.

Cercetările elaborate au urmărit realizarea unor sisteme catalitice de înaltă performanță, în vederea reducerii consumurilor de energie și a micșorării consumurilor specifice, în procesele respective.

Alte lucrări prezentate în secție s-au referit la metode și tehnici de investigare a proprietăților fizico-structurale ale catalizatorilor solizi.

Cercetările fundamentale au fost bine reprezentate ca număr și nivel. Dintre ele se menționează: criterii de selecționare a catalizatorilor; determinarea speciilor adsorbite pe suprafață prin metode spectrale; metode cinetice în cazul unor procese catalitice reversibile factorizabile; cinetica oxidării SO_2, structura și configurația sistemelor oxidice; mecanisme de reacție.

Secțiile de inginerie chimică

În cadrul acestei secții au fost expuse lucrări cu caracter de cercetare fundamentală sau aplicativă, cu soluționări originale, din care unele chiar premiere pe plan mondial. Comunicările prezentate s-au referit la subiecte variate ale domeniului ingineriei chimice ca, de exemplu:

— Modelarea matematică a sistemelor complexe și folosirea inteligenței artificiale la rezolvarea unor probleme complicate de inginerie chimică.

— Modele de simulare a funcționării unor instalații tehnologice.

— Analiza unor operații unitare sau procese prin metode matematice sau experimentale.

— Metode și modele pentru proiectarea eficientă a unor utilaje chimice; utilizări de materiale noi pentru construcția utilajului chimic.

— Studii de cinetică, transfer de masă și termic pentru unele procese aplicate la scară industrială.

— Protecția mediului înconjurător.

— Recuperări de deșeuri și valorificarea produselor uzate de cauciuc și materiale plastice.

Se menționează faptul că pentru rezolvarea unor probleme complexe de inginerie chimică s-au creat colective mixte de lucru formate din ingineri, matematicieni și economiști din institutele de cercetare, învățământ superior, institutele de proiectare și unitățile de producție, ceea ce permite soluționarea problemelor la un înalt nivel teoretic și aplicativ.

Secția de chimie fizică și chimie analitică

Tematica lucrărilor prezentate s-a axat pe următoarele direcții:

— Dezvoltarea metodelor de investigație a fenomenelor de interfață implicate în elucidarea cineticii și mecanismelor în procesele catalitice industriale.

— Studii privind formarea filmelor de oxizi pe metale și aliaje în diferite medii corosive prin măsurări elipsometrice.

— Dezvoltarea cercetărilor de chimie fizică în domeniul proceselor biochimice de interes industrial și al corelării structurii moleculare cu activitatea biologică.

— Studii asupra mecanismului acțiunii stabilizatoare a unor adaosuri în cimenturi silicatice rezistente la temperaturi ridicate.

— Introducerea de noi metode netradiționale în obținerea de produse oxidice și silicatice de interes industrial.

— Studii aprofundate asupra cineticii reacțiilor de piroliză omogenă a hidrocarburilor.

— Cercetări din domeniul electrochimiei aplicate, care au permis realizarea de noi sinteze electrochimice, de baterii de mare capacitate, îmbunătățirea parametrilor tehnologici în industria de electroliză și obținerea anozilor cu dimensiuni stabile.

În domeniul chimiei analitice s-au remarcat în mod deosebit:

— Cercetările care au condus la realizarea și fabricarea în țară a unui număr însemnat de senzori electrochimici cu aplicații în analiza și controlul de calitate.

— Studiile privind perfecționarea determinărilor cromatografice pentru numeroase produse și materii prime din domeniul industriei de medicamente, al materiilor naturale, al gudroanelor de la cocserii.

— Cercetările interdisciplinare în domeniul noilor metode de analiză bazate pe procese biochimice, îndeosebi enzimatice, care au condus la metode de înaltă selectivitate.

— Grupul de lucrări prin care s-au realizat metodele necesare controlului reactivilor de înaltă puritate utilizați în industria electronică.

— Metodele de analiză pentru controlul poluării apelor și aerului.

— Preocupările pentru mărirea exactității metodelor de analiză și depistarea unor concentrații mici pe baza folosirii aparatului matematic și de calcul statistic în interpretarea informațiilor analitice.

Secția de energetică chimică și biochimică

Lucrările s-au referit la sisteme convenționale și neconvenționale de conversie a energiei pe cale electrochimică, la sisteme de conversie a energiei solare pe cale electrochimică, la lucrări de optimizare energetică a unor tehnologii electrochimice de mare importanță, la lucrări din domeniul surselor noi de bioenergie, enzimologie, microbiologie industrială, substanțe biologic active, fotochimie.

Dintre lucrările prezentate s-au remarcat, având un conținut științific deosebit, cele referitoare la elaborarea unei metode originale de caracterizare a activității electrocatalitice, la fenomene de transfer electronic în sistemele redoxomogene, cu implicații în conversia energiei solare, la cinetica procesului de descărcare anodică a clorului, precum

și la procese de electrod în sisteme cu electroliți topiți cu implicații în conversia electrochimică a energiei. Se menționează, de asemenea, lucrările referitoare la tehnologiile de conversie a biomasei la combustibili și carburanți, precum și cele referitoare la metodele pentru evidențierea glucozoxidazei, amilazelor, dezoxiribonucleazelor, catalazelor, alcool-dehidrogenazelor, lipazelor, la prepararea și purificarea peroxidazei, la izolări și selecționări de tulpini microbiene înalt-productive, precum și la mobilizări de enzime și noi preparate enzimatice, la realizarea de catalizatori enzimatici.

Lucrările prezentate au arătat preocuparea cercetătorilor pentru finalizarea studiului științific în aplicații practice, pentru concentrarea eforturilor de cercetări în direcțiile prioritare ce decurg din programul de dezvoltare a bazei energetice în țara noastră.

După cum s-a arătat în materialele prezentate de președinții secțiilor, lucrările au scos în evidență idei și propuneri valoroase pentru activitatea viitoare a tuturor celor care lucrează în ramura industriei chimice.

S-a subliniat îndeosebi necesitatea precizării unor teme prioritare pentru economia națională, referitoare la noi surse energetice chimice, electrochimice și biochimice, la valorificarea resurselor naturale cu conținut scăzut de substanțe utile, la dezvoltarea agriculturii și a industriei alimentare și altele.

Se menționează, de asemenea, propunerile privind renunțarea la unele teme de cercetare, care în etapa actuală nu prezintă un interes major, precum și cele privind introducerea unor direcții noi de cercetare și de intensificare a unor cercetări, ca, de exemplu: rășini termoreactive, surse electrochimice, conversia energiei solare, obținerea de date termodinamice și cinetice pentru proiectarea instalațiilor industriale, perfecționarea cercetărilor în domeniul coroziunii, extinderea metodelor fizice pentru evaluarea activității catalizatorilor, aplicațiile bionicei la sinteza polimerilor și multe altele.

Cu un deosebit interes au fost urmărite cele 23 conferințe plenare, din care 15 au fost susținute de reputați oameni de știință de peste hotare. Referatele prezentate au abordat probleme de mare actualitate privind orientările și tendințele pe plan mondial în domeniul chimiei.

Cele 7 mese rotunde au reunit un număr mare de participanți, care au dezbătut probleme menite să contribuie la rezolvarea unor sarcini importante ale cercetării științifice și ingineriei tehnologice în etapa actuală. După cum s-a arătat în materialele prezentate de președinții secțiilor, din discuțiile purtate au rezultat propuneri valoroase cu caracter teoretic și practic pentru dezvoltarea cercetărilor respective.

În încheierea lucrărilor congresului s-a reținut ideea ca propunerile prezentate de participanți să fie analizate temeinic în unitățile de cercetare și inginerie tehnologică, în unitățile de învățămînt superior, astfel încît ele să-și găsească în cel mai scurt timp materializarea în practică, contribuind astfel la creșterea aportului cercetării în realizarea importantelor obiective ce revin industriei chimice în cincinalul actual și în perspectivă.

Se impune ca o necesitate reanalizarea și actualizarea programelor de cercetare în curs de desfășurare și a celor de perspectivă, în vederea corelării mai strînse cu sarcinile prioritare ale economiei naționale fiind selecționate cu precădere temele de cercetare cu finalitate și aplicare imediată în producție.

Congresul a constituit un exemplu convingător de colaborare internațională. Între participanții români — academicieni, alți oameni de știință, cercetători, cadre didactice din învățămîntul superior de profil, proiectanți, specialiști din ministere și din alte ramuri ale economiei naționale, din combinate și întreprinderi chimice — și participanții de peste hotare a existat o atmosferă de prietenie și înțelegere reciprocă, iar lucrările au fost dominate de ideea responsabilității ce revine oamenilor de știință din întreaga lume în sporirea contribuției lor permanente și active pentru consolidarea păcii, pentru cunoaștere și înțelegere reciprocă.

Au fost reafirmate ideile Congresului internațional de istorie a științei și ale Simpozionului internațional „Oamenii de știință și pacea" pentru dezvoltarea colaborării și conlucrării între oamenii de știință de pretutindeni, schimbul larg de idei, de experiență și valori științifice pe plan internațional, care reprezintă o condiție esențială pentru sporirea avuției tuturor țărilor lumii, pentru continua ameliorare a existenței umane și sociale, pentru bunăstarea oamenilor de pretutindeni.

Într-o atmosferă de puternic entuziasm, participanții la congres au adoptat textul unei telegrame adresate tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, Președintele Republicii Socialiste România.

G. MUSCA

continuare din pag. 836

țescu în chimie, Voinov în biologie, Mrazek în geologie, Babeș, Paulescu și Levaditi în medicină, Edeleanu în chimia petrolului și mulți, mulți alții... În sfîrșit, este vorba de marile succese actuale ale științei românești, care se bucură de condiții materiale cu totul deosebite.

Știința românească s-a prezentat la cel de-al XVI-lea Congres cu o moștenire glorioasă și cu un prezent pe măsura moștenirii, pe măsura condițiilor materiale de care se bucură cercetarea științifică în România. Cercetările românești în domeniul chimiei, fizicii, matematicii, medicinei, în domeniul științelor aplicative, ca și în cercetarea fundamentală au înregistrat succese remarcabile, demne să constituie elemente de referință. Între aceste valori autentice se înscriu lucrările remarcabilului om de știință de renume internațional, academician doctor inginer Elena Ceaușescu, lucrări teoretice de o mare valoare în chimia macromoleculară, cu rezultate profund originale în domeniul elastomerilor, cu aplicații industriale și cu numeroase implicații sociale.

Istoria contemporană a științei românești, cercetările din domeniul biologiei, al tehnologiilor industriale din diverse sectoare dovedesc un caracter dinamic, o mare deschidere spre viitor, o atitudine potrivnică spiritului nefast al celor care vor să transforme știința în instrument de distrugere.

Tema Congresului de istoria științei a fost „Știință și tehnologie, umanism și progres". Prin tematică s-a înscris, așadar, ca un moment deosebit de important de informare și dezbatere a problemelor științei și tehnicii în prezent, trecut și viitor, prilej de reflexie asupra legăturii dintre prezentul și viitorul științei și tehnicii, asupra relațiilor dintre progresul științific și cel social și uman, asupra pericolelor potențiale cărora le poate da naștere folosirea iresponsabilă în scopuri agresive a datelor științei și tehnicii.

Înaltele principii umaniste sub care s-au desfășurat lucrările Congresului au contribuit din plin la transformarea lui într-un factor de mobilizare a oamenilor de știință din întreaga lume pentru ca aceștia să-și consacre activitatea asigurării continue a progresului științei și tehnologiei, a progresului social, a păcii, să-și unească forțele în apărarea creației spiritului uman, pentru perpetuarea civilizației pe planetă.

★

La deschidere, în prezidiul Congresului au luat loc tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, acad. Ion Ursu, prim-vicepreședinte al C.N.S.T., acad. Gheorghe Mihoc, președintele Academiei Republicii Socialiste România, președintele Comitetului român de organizare a Congresului, prof. A. T. Grigorian, președintele Uniunii Internaționale de Istorie și Filozofie a Științei, membri ai Biroului Uniunii — Erik Forbes, Fr. Greenway, Rupert Hall (Marea Britanie), O. Pederson (Danemarca), René Taton (Franța), Ștefan Bălan (România), A. Y. Hassan (Siria), Erwin Hiebert, Roger Hahn (S.U.A.), S. R. Nikulinski (U.R.S.S.).

La ședința inaugurală au luat parte membri ai guvernului, academicieni, cercetători, cadre didactice din învățămîntul superior, alți reprezentanți ai vieții noastre științifice.

Au fost prezenți, de asemenea, șefi de misiuni diplomatice acreditați în țara noastră, alți membri ai corpului diplomatic, trimiși speciali ai unor ziare, posturi de radio și televiziune, corespondenți ai presei străine.

Într-o atmosferă specifică marilor reuniuni ale oamenilor de știință, primită cu sentimente de aleasă stimă și prețuire, a luat cuvîntul tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

„Bucureștiul — capitala patriei noastre —, a spus în deschiderea cuvîntării tovarășa Elena Ceaușescu, găzduiește cu plăcere această importantă manifestare științifică, ce reunește reputați oameni de știință și cercetători de pe toate continentele și care își propune să dezbată și să aducă noi contribuții la aprofundarea cunoașterii în domeniul istoriei științelor, să sublinieze rolul și contribuția gîndirii științifice în dezvoltarea civilizației umane de-a lungul mileniilor și, totodată, să desprindă învățăminte și concluzii cu privire la marile sarcini și răspunderi ce revin științei și tehnicii în zilele noastre, în asigurarea progresului și bunăstării popoarelor."

Cuvîntarea a fost urmărită cu viu interes și deosebită atenție de toți cei prezenți, fiind subliniată în repetate rînduri cu puternice și îndelungi aplauze.

Participanții la dezbateri au subliniat însemnătatea ideilor de înalt umanism cuprinse în cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la ședința inaugurală a Congresului, cu privire la sporirea rolului științei, a responsabilității savanților față de dezvoltarea socială, la îndatorirea lor de a milita pentru ca minunatele cuceriri ale omenirii să fie puse exclusiv în slujba păcii, a bunăstării și progresului tuturor popoarelor.

Folosirea cuceririlor științei în slujba omului, exclusiv în scopuri pașnice, a constituit tema dominantă a simpozioanelor din cea de-a patra zi a lucrărilor Congresului. Este vorba de cele intitulate „Tehnologie, umanism și pace — aspecte istorice" și „Rolul instrumentelor științifice în dezvoltarea științei", precum și de dezbaterea consacrată protejării și valorificării moștenirii culturale și naturale.

Politica consecventă a României de pace, prietenie, de largă colaborare internațională, inclusiv în domeniile pe care le dezbate reuniunea de la București, ideile generoase, de largă recunoaștere și apreciere internațională ale președintelui Nicolae Ceaușescu au reținut și de această dată atenția prin sublinierile făcute în referatele oamenilor de știință din țara noastră, care au evidențiat necesitatea umanizării relațiilor internaționale, condiție a dezvoltării sociale în epoca afirmării revoluției științifice și tehnice, a integrării problemelor educației pentru pace în ansamblul acțiunilor vizînd cristalizarea personalității umane.

Seria comemorărilor unor personalități de seamă ale științei și tehnicii universale, cu o contribuție incontestabilă la progresul cunoașterii umane, a continuat cu evocarea vieții și activității omului de știință român George (Gogu) Constantinescu, descoperitorul sonicității — cu prilejul împlinirii a 100 de ani de la naștere. Au fost relevate, cu acest prilej, teoriile și invențiile cunoscutului savant în domeniile transmisiei puterii prin sunet, mecanicii sonice, construcțiilor din beton armat, precum și aportul școlii tehnice românești la formarea sa ca om de știință de talie mondială.

În cursul simpozionului „*Rolul femeilor în dezvoltarea științei și tehnicii*" au fost evocate mari figuri de femei-savant din diferite țări, care au avut creații remarcabile în domeniile chimiei, fizicii, medicinii, agronomiei, în alte ramuri ale științei și tehnologiei. Comunicările românești au evidențiat activitatea prodigioasă a unor personalități de seamă ale vieții științifice din țara noastră. Au fost subliniate valoarea deosebită a lucrărilor tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, contribuția sa remarcabilă la dezvoltarea cercetării științifice și dezvoltării tehnologice în chimie, la impulsionarea științei românești în ansamblu. A fost relevat cu acest prilej faptul că, în perioada contemporană, femeile sînt tot mai mult implicate în cercetarea științifică, în activitatea economică, culturală și în învățămînt, în întreaga viață socială, constituind un factor important al progresului societății.

Din inițiativa României, au avut loc la București lucrările mesei rotunde internaționale pe tema: „*Tendințe viitoare în dezvoltarea științei și tehnologiei, vizînd o dezvoltare socială și umană*", înscrisă în programul celui de-al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei — a fost organizată de Academia de științe sociale și politice și Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, în colaborare cu UNESCO și Federația mondială pentru studierea viitorului.

La lucrări au participat reprezentanți ai unor prestigioase organizații și instituții științifice, naționale și internaționale, oameni de știință, specialiști și cercetători din 20 de țări.

Timp de două zile, participanții au dezbătut un mare număr de teme și probleme menite să contribuie la reliefarea actualității și importanței laturii prospective a istoriei și filozofiei științei, a necesității creșterii solidarității internaționale a oamenilor de știință în apărarea celor mai înalte țeluri ale gîndirii umane, la formularea unor sugestii și recomandări de acțiune practică sau metodologică pentru dezvoltarea științei și tehnologiei în viitor.

În ședința de deschidere a lucrărilor au luat cuvîntul prof. dr. docent Mihnea Gheorghiu, președintele Academiei de științe sociale și politice, Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Jose Jaz, reprezentantul directorului general al UNESCO, șeful Biroului pentru cooperarea științifică europeană, Abdur Rahman, președintele Consiliului internațional pentru studiul politicii științei, Eleonora Masini, președinta Federației mondiale pentru studierea viitorului, Ulrika von Haumeder, secretarul Comisiei internaționale pentru istoria științifică și culturală a umanității de pe lîngă UNESCO, acad. Ștefan Milcu, președintele Comisiei naționale române pentru istoria și filozofia științei, ing. Ion Crișan, director general al Institutului central pentru construcții de mașini.

În expuneri au fost relevate relația dialectică știință — societate — dezvoltare umană, tranziția de la abordarea și tratarea sectorială spre cuprinderea sistemică a realității naturale, sociale și umane, intensificarea preocupărilor pentru elaborarea unor noi cadre teoretice și conceptuale necesare eforturilor de planificare, proiectare și implementare a tuturor acțiunilor consacrate dezvoltării sociale și umane, orientarea eforturilor oamenilor de știință din toate țările spre idealurile păcii și cooperării.

S-a subliniat faptul că dezvoltarea actuală a științei și tehnologiei pledează pentru o nouă ordine internațională și în acest domeniu, date fiind o serie de realități contemporane cum sînt manipularea politică a accesului, transferului și utilizării resurselor științei și tehnicii de către marile puteri, creșterea decalajelor, menținerea subdezvoltării pe o mare parte a globului.

În acest context au fost reliefate caracterul umanist al politicii științifice a partidului și statului nostru, valorificarea internațională a experienței românești în asigurarea tuturor condițiilor materiale și intelectuale necesare promovării științei și tehnologiei ca factori fundamentali ai progresului și civilizației, semnificațiile majore ale eforturilor consecvente făcute de România în favoarea păcii, destinderii și securității internaționale.

În încheierea lucrărilor celui de-al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei, prof. A. T. Grigorian, președintele în exercițiu al Uniunii Internaționale de Istorie și Filozofie a Științei, a arătat că reuniunea a constituit un exemplu convingător de colaborare internațională.

În continuare, președintele U.I.I.F.S. a dat citire Mesajului participanților la cel de-al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei, ale cărui idei, reflectînd preocuparea oamenilor de știință și cultură pentru viitorul omenirii, au întrunit deplina adeziune a participanților, exprimată prin puternice și îndelungi aplauze.

În încheierea ședinței, președintele Academiei Republicii Socialiste România a elogiat activitatea desfășurată de membrii conducerii Uniunii Internaționale de Istoria și Filozofia Științei urîndu-le succes, sănătate și putere de muncă. De asemenea, a felicitat noua conducere a acestui important organism internațional, al cărui președinte este prof. Erwin Hiebert, adresîndu-i sincere urări de succes în activitatea de răspundere ce i-a fost încredințată.

În numele Comitetului român de organizare, acad. Gheorghe Mihoc a mulțumit tuturor participanților la lucrările celui de-al XVI-lea Congres internațional de istorie a științei, pentru contribuția adusă la reușita deplină a acestei importante reuniuni științifice internaționale de la București.

C. LUPEA

recenzie

M. SITTIG: Geophysical and Geochimical Techniques for Exploration of Hydrocarbons and Minerals. **Tehnici geofizice şi geochimice pentru explorarea hidrocarburilor şi substanţelor minerale.** Ed. Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, S.U.A, 1980, 300 pag.

Cartea reprezintă o monografie sintetică a metodelor geofizice şi geochimice, folosite atît în explorarea zăcămintelor de hidrocarburi cît şi a altor zăcăminte de substanţe minerale utile.

Sursele de informare care stau la baza acestei lucrări sînt cele 389 patente înregistrate în S.U.A. privind metode geofizice şi geochimice, precum şi aparatura aferentă, completate de trei rapoarte guvernamentale şi 12 referiri bibliografice, care de asemenea reprezintă materiale de sinteză în domeniul respectiv.

În introducere se prezintă metodele de prospecţiuni pentru hidrocarburi, cărbuni, şisturi bituminoase, nisipuri bituminoase şi minereuri.

În capitolul „*Prospecţiunea geochimică*" se descriu metodele geochimice de prospectare pentru substanţe minerale şi hidrocarburi. În prima parte a capitolului se trece în revistă prospectarea geochimică pentru minereuri. Se discută anomaliile geochimice (primare şi secundare). O atenţie deosebită este acordată aplicării metodelor geochimice pentru prospectarea zăcămintelor de hidrocarburi, bazate pe teoria migraţiei spre suprafaţă a hidrocarburilor. Sînt date metode de determinarea prezenţei hidrocarburilor în soluri şi roci, de analiză a tipurilor de hidrocarburi în soluri, metode de detectare a zăcămintelor de hidrocarburi subacvatice şi analiza tipurilor de hidrocarburi respective, detectarea acizilor graşi la indicatori ai hidrocarburilor în ape, precum şi tehnici de prospecţiuni geochimice aeriene.

În capitolul „*Prospecţiunea geologică*" sînt prezentate aplicaţiile geobotanicii şi biogeochimiei în explorarea zăcămintelor de substanţe minerale utile. Prospecţiunea geobotanică se bazează pe proprietatea de absorbţie a plantelor a unor elemente chimice componente ale unor zăcăminte de substanţe minerale utile, iar prospecţiunea geomicrobiană — pe prezenţa în sol a unor forme microbiene care se hrănesc cu hidrocarburi şi care ar indica prezenţa unor zăcăminte de hidrocarburi.

În capitolul „*Explorarea geofizică*" se fac o serie de considerente generale asupra metodelor şi tehnicilor geofizice în prospectarea şi explorarea zăcămintelor de substanţe minerale utile.

Pe lîngă tehnicile majore de prospecţiune şi explorare geofizice (electrice, magnetice, gravimetrice, nucleare şi seismice) de o atenţie din ce în cê mai mare în ultima vreme se bucură aşa-numitele tehnici minore — metodele de detecţie spectrală şi de teledetecţie — care utilizează anumite zone ale spectrului electromagnetic emis sau reflectate de zonele ce conţin zăcăminte de substanţe minerale utile.

Capitolul „*Prospecţiuni geofizice magnetice*". În acest capitol sînt prezentate principiile metodelor magnetice de prospecţiune. Se dau informaţii asupra construcţiei diferitelor tipuri de magnetometrie, de la cele de sensibilitate redusă pînă la cele de sensibilităţi foarte mari.

În capitolul „*Prospecţiuni geofizice gravimetrice*" se tratează metodele de prospecţiuni gravimetrice şi se prezintă realizările recente care constau în măsurarea cîmpurilor gravitaţionale prin măsurători electrice ale diferenţelor relative ale acceleraţiei unei pluralităţi de mase. S-a acordat o atenţie deosebită gravimetrelor care pot să aplice măsurări de precizie de pe avioane sau sateliţi.

În capitolul „*Prospecţiuni geofizice electrice*" sînt prezentate tehnologiile bazate pe măsurarea cîmpurilor naturale: potenţialul natural, metoda curenţilor tehnici, metoda cîmpurilor magnetotehnici, măsurarea cîmpurilor produse artificial; metoda rezistivităţii, metoda polarizaţiei induse, metode electromagnetice.

Capitolul „*Prospecţiuni geofizice nucleare*" tratează pe larg metodele bazate pe iradiaţiile nucleare, folosite în studierea zăcămintelor de minereuri radioactive, substanţe minerale, petrol, gaze sau ape minerale. Se prezintă două mari grupe de metode: (1) măsurarea radioactivităţii naturale, produse de elementele radioactive naturale şi (2) măsurarea radioactivităţii provocate sau induse prin interacţiunea dintre radiaţiile emise de o sursă şi mediul investigat. Sînt prezentate metodele de prospecţiune de suprafaţă şi aeriene, folosite în mod deosebit pentru prospectarea zăcămintelor de substanţe radioactive, precum şi metodele geofizice nucleare de sondă. Sînt descrise realizări recente în îmbunătăţirea sistemelor de detecţie, cît şi a surselor de radiaţii şi de neutroni, izotopice sau sub formă de generatoare de neutroni.

Capitolul „*Prospecţiuni geofizice seismice*" prezintă principiile de bază ale prospecţiunii seismice şi aplicabilitatea metodei în diferite condiţii geologice, precum şi factorii perturbatori. Sînt descrise patentele care stau la baza metodei seismice, producerea undelor seismice atît în condiţii de uscat, cît şi în mare, recepţia şi prelucrarea datelor seismice, aplicarea tehnicilor şi tendinţe în dezvoltarea prospecţiunii seismice.

În ultimul capitol „*Forajul sondelor de explorare*" se prezintă metodologiile de explorare cu ajutorul forajelor atît pentru zăcămintele de hidrocarburi, cît şi pentru alte zăcăminte de minerale utile.

În această carte ponderea acordată descrierii unor patente cu aplicabilitate mai redusă este adeseori mai mare decît cea acordată unor patente cu aplicabilitate foarte largă.

De asemenea, unele dintre patentele descrise sînt deja depăşite de realizări mai recente, cărora li s-a acordat un spaţiu mult mai redus.

Cu toate acestea, lucrarea este foarte utilă cercetătorilor din toate domeniile geofizicii şi prospecţiunilor geofizice, inginerilor operatori şi interpretatori şi geologilor care lucrează în domeniul prospecţiunilor şi explorărilor zăcămintelor de substanţe minerale utile, cît şi doctoranzilor şi studenţilor care se pregătesc în aceste domenii.

C. BECA

MARIANA GEORGESCU
ION DEACONESCU
CORNEL HAGIOPOL
GEORGETA MORARU

Studiul reacţiilor de grefare la sinteza în emulsie a copolimerilor grefaţi ABS*

C.Z. 678.744.322-13

Reacţiile de grefare în emulsie a stirenului (St) şi acrilonitrilului (AcN) pe polibutadienă (PBu) au fost urmărite prin studiul cineticii de polimerizare şi a compoziţiei copolimerului ABS format. Apariţia copolimerului format prin grefare s-a controlat pe tot parcursul procesului. S-a scos în evidenţă efectul concentraţiei agentului de transfer de catenă şi de suport de grefare asupra cineticii, maselor moleculare ale copolimerului SAN şi asupra ponderii copolimerului grefat.

The grafting reactions in emulsion of styrene and acrylonitrile on polybutadiene were followed by studying the polymerization kinetics and the composition of ABS copolymer which was formed. The appearance of the copolymer formed by grafting was controlled throughout the process. It was evidenced the effect of the concentration of chain transfer agent and grafting support on the kinetics, the SAN copolymer molecular weights and the share of the graft copolymer.

Реакции прививки в эмульсии стирола и акрилонитрила на полибутадиене исследовались с помощью изучения кинетики полимеризации и состава образовавшегося сополимера АБС Образование привитого сополимера контролировалось по ходу всего процесса. Выявлялся эффект концентрации агента передачи цепи и полибутадиена на кинетику полимеризации, молекулярного массу сополимера САН и долю привитого сополимера.

Copolimerii grefaţi de tip acrilonitril—butadienă—stiren (ABS) sintetizaţi prin copolimerizare în emulsie a stirenului cu acrilonitrilul în prezenţa unui latex polibutadienic constituie în final un amestec microeterogen de cauciuc grefat dispersat într-o masă de copolimer SAN termoplastic.

Studiile cinetice, comunicate într-o lucrare anterioară [1], efectuate asupra sintezei copolimerilor ABS cuplate cu măsurătorile de dimensiuni de particule cu ajutorul microscopului electronic, au confirmat ipoteza că, peste un anumit raport, suprafaţă particule PBu/emulgator [2], reacţia de copolimerizare are loc exclusiv în particulele de cauciuc (polimerizare însămînţată).

În această lucrare se aduc noi argumente cinetice în sprijinul mecanismului polimerizării însămînţate în cazul sintezei ABS şi în acest context, printr-o metodă de analiză pusă la punct pentru determinarea compoziţiei copolimerilor ABS s-a urmărit procesul de formare a copolimerilor grefaţi de SAN pe PBu şi a influenţei parametrilor de reacţie asupra acestora.

Partea experimentală

Reacţiile de copolimerizare au fost conduse într-un vas prevăzut cu agitare şi refrigerent de reflux, la temperatură constantă de 70°C păstrînd permanent atmosferă inertă (azot).

După introducerea apei distilate, a latexului de PBu de provenienţă indigenă şi a emulgatorului, se adaugă amestecul de monomeri proaspăt distilaţi şi agentul de transfer de catenă, după care se aduce amestecul de reacţie la temperatura de lucru şi se introduce iniţiatorul (persulfatul de potasiu), moment care este considerat timpul zero al reacţiei.

Cinetica de reacţie s-a urmărit prin metoda gravimetrică pe probe extrase din reactor, inhibate şi aduse la greutate constantă prin evaporarea apei şi monomerilor nereacţionaţi la 65—70°C.

Latexul PBu utilizat a avut o dimensiune medie a particulelor de 800 Å, un conţinut de gel de 90% şi un indice de gonflare 7,5.

Calea aleasă pentru determinarea compoziţiei copolimerilor grefaţi ABS a fost cea a extracţiei selective [3—6] într-o variantă perfecţionată. Astfel, după ce copolimerul aflat în emulsie a fost coagulat cu acid sulfuric şi uscat la 60—70°C, se extrage succesiv în ciclohexan la reflux pentru îndepărtarea acidului stearic şi a cauciucului PBu liber şi apoi se extrage în acetonă la rece timp de 24 ore. Suspensia obţinută în acetonă se centrifughează timp de 90 min la 20 000 rot./min., separîndu-se astfel precipitatul reprezentînd copolimerul SAN grefat pe PBu de copolimerul SAN liber solubilizat de către acetonă. S-a determinat

* Lucrare prezentată la „Microsimpozionul ICECHIM", ian. 1981.

Ing. MARIANA GEORGESCU, ing. ION DEACONESCU, ing. CORNEL HAGIOPOL şi ing. GEORGETA MORARU, ICECHIM-Centrul de cercetări pentru materiale plastice — Bucureşti.

Tabelul 1

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE COPOLIMER GREFAT ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE COPOLIMERULUI ABS

Proba	PBu, %	Fracțiune insolubilă în acetonă, %	$\overline{M}$ Fracțiune solubilă	Proprietăți fizico-mecanice		
				rezistența la șoc Izod, kgfcm/cm	rezistența la tracțiune kgf/cm²	alungire, %
SAN	0	0	69 200	2	600	3
SAN + PBu	11,8	9,5	78 000	3,5	400	7,3
ABS	11,8	14,5	79 800	18	335	42

concentrația copolimerului SAN liber și prin diferență se calculează ponderea fracțiunii insolubile.

Masa moleculară a copolimerului solubil în acetonă s-a determinat viscozimetric, cu un viscozimetru cu nivel suspendat pe soluții în metiletilcetonă sau în dimetilformamidă la concentrații de 0,1—1%.

Rezultate și discuții

Polimerizarea în emulsie însămînțată pornește cu viteză maximă chiar din momentul zero al reacției, respectiv viteza inițială este egală cu V_{max}. Această caracteristică este însoțită de cîteva aspecte cinetice interesante, și anume:

— Viteza de polimerizare (V_{max}) este independentă de concentrația de emulgator pe un domeniu foarte larg de variație a acestuia (fig. 1).

— Viteza de polimerizare (V_{max}) este independentă de concentrația de monomer pentru o creștere de concentrație de zece ori (fig. 2).

Rezultatele prezentate confirmă faptul că pentru o polimerizare însămînțată viteza de reacție, pentru o concentrație dată de inițiator, va depinde numai de numărul de particule utilizat ca suport de însămînțare. Aceasta arată că reacția de copolimerizare va avea loc numai în particulele de PBu gonflate în amestecul de monomeri.

Odată stabilit locul polimerizării trebuie spus că aici se vor desfășura concomitent reacțiile de copolimerizare a stirenului și acrilonitrilului și de copolimerizare grefată a acestor monomeri pe suportul de PBu.

Copolimerul grefat format pe particulele de cauciuc conferă proprietățile fizico—mecanice specifice acestui tip de material [7—11].

Pentru reliefarea efectelor prezenței copolimerului SAN grefat pe PBu, în tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile fizico-mecanice pentru un copolimer SAN, pentru un amestec fizic de copolimer SAN și cauciuc PBu și pentru un copolimer ABS rezultat din sinteză cu același conținut de cauciuc.

Amestecarea copolimerului SAN cu PBu nu îmbunătățește sensibil proprietățile materialului rezultat, în schimb dacă sinteza copolimerului SAN are loc în prezența latexului PBu cînd se formează și copolimer grefat apare o creștere substanțială a rezistenței la șoc și a alungirii la rupere, caracteristici de bază pentru utilizările copolimerilor ABS.

Dovedită fiind importanța prezenței copolimerului grefat s-au efectuat investigații asupra formării acestei componente pe parcursul sintezei copolimerilor ABS. Parametrii care au fost studiați, sînt: conținutul de cauciuc PBu în amestecul de reacție (tabelul 2),

Tabelul 2

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE CAUCIUC ASUPRA CARACTERISTICILOR ABS

% PBu în amestecul inițial (PBu + M)	Analiza copolimer ABS	
	fracțiune insolubilă, %	$\overline{M}$, fracțiune solubilă
11,8	13,5	95 630
13,9	18,1	81 000
15,75	19,35	77 800
18,5	24,0	67 000
22,0	26,9	58 000
27,4	36,0	52 500
36,1	49,0	36 700
53,1	71,15	15 500

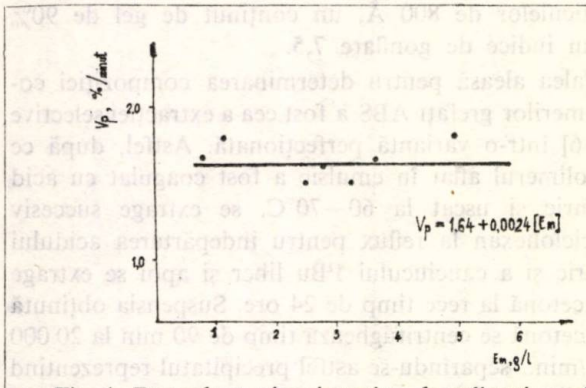


Fig. 1. Dependența vitezei maxime de polimerizare de concentrația de emulgator.

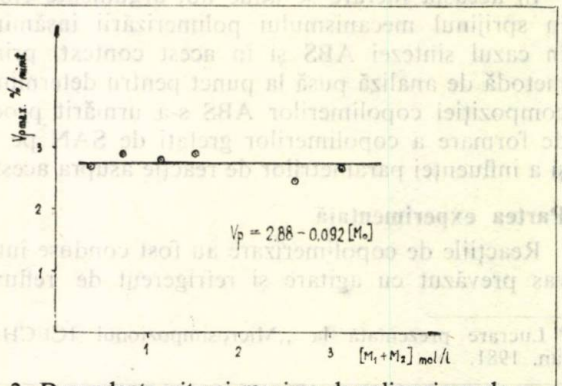


Fig. 2. Dependența vitezei maxime de polimerizare de concentrația globală de monomeri.

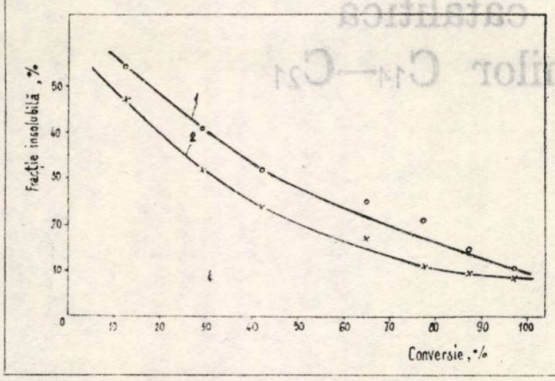


Fig. 3. Variația conținutului de fracțiune insolubilă din copolimerul ABS cu conversia:
1—valori experimentale; *2*—valori reprezentînd conținutul de PBu din ABS.

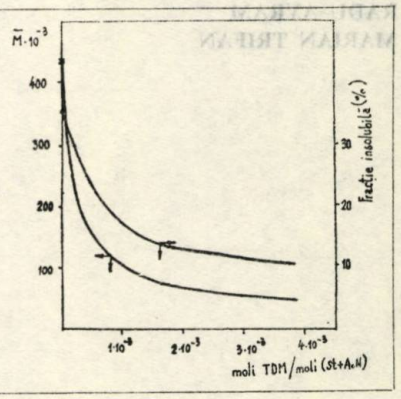


Fig. 4. Dependența conținutului de fracțiune insolubilă și a masei moleculare de conținutul de agent de [transfer] — *terț*-dodecilmercaptan.

influența gradului de conversie al monomerilor asupra apariției grefatului (tabelul 3 și fig. 3) și rolul agen-

Tabelul 3

DEPENDENȚA MASEI MOLECULARE A COPOLIMERULUI SAN LIBER DE CONVERSIE

Durata sintezei, min.	Conversie, %	$\bar{M}$ fracțiune solubilă
5	15	112 000
10	29	105 000
15	42	97 000
25	65	91 000
35	78	89 000
45	87	87 000
120	97	79 800

tului de transfer de catenă (tabelul 4 și fig. 4).

Tabelul 4

INFLUENȚA SUPORTULUI DE GREFARE ȘI A AGENTULUI DE TRANSFER ASUPRA STRUCTURII COPOLIMERULUI ABS

Proba	PBu teoretic, %	TDM față de monomer, %	Analiza copolimer ABS	
			fracțiune insolubilă, %	$\bar{M}$ SAN liber
SAN	0	1	0	2 340 000
ABS	11,8	0	35,5	435 000
ABS	11,8	0,41	14,6	79 800

Datele experimentale obținute conduc la următoarele concluzii:

— Pentru o variație a concentrației de PBu de la 11,8 la 53,1% fracțiunea insolubilă în acetonă a crescut de la 13,5 la 71,15%, fiind constant mai mare decît conținutul de PBu teoretic (introdus în reacție) și demonstrînd astfel formarea unui copolimer SAN grefat pe PBu. Această diferență este mai pronunțată la rapoartele mari PBu/M atunci cînd sînt favorizate reacțiile de grefare pe suportul de grefare.

— Reacția de grefare are loc în principal prin transfer de catenă cu PBu și nu prin copolimerizare vinilică cu nesaturarea din cauciuc, fapt demonstrat de scăderea masei moleculare a copolimerului SAN odată cu creșterea concentrației de PBu. Introducerea suportului de grefare scade masa moleculară a SAN de la $2{,}34.10^6$ la $4{,}35.10^5$, confirmînd transferul cu catenele de PBu și conducînd în absența agentului de transfer la o fracțiune insolubilă consistentă de 35,5% (tabelul 4).

— Formarea copolimerului grefat de SAN pe PBu are loc pe tot parcursul sintezei. Așa cum se vede din figura 3, indiferent de gradul de conversie, fracțiunea de polimer insolubil se situează peste valoarea corespunzătoare a conținutului teoretic de PBu din ABS. La conversii mai mari, peste 80%, diferența diminuează, ceea ce ne îndreptățește să considerăm că în final se formează în principal copolimer SAN liber. Masa moleculară a copolimerului SAN liber rămîne relativ constantă indiferent de stadiul polimerizării, în limitele erorilor introduse de solubilizarea parțială și a unei cantități de copolimer grefat de PBu solubilă (tabelul 3). Studiul compoziției copolimerului SAN liber și a distribuției maselor moleculare va face obiectul unor cercetări viitoare.

— Dacă în sistem se adaugă un agent de transfer (*terț*-dodecilmercaptanul) el reduce transferul cu suportul, cantitatea de fracțiune insolubilă scăzînd substanțial (tabelul 4) concomitent cu reducerea masei moleculare.

Fenomenul de diminuare a fracțiunii insolubile și a masei moleculare are loc odată cu creșterea concentrației de agent de transfer din sistem (fig. 4).

Datele prezentate confirmă faptul că la sinteza copolimerilor ABS are loc formarea copolimerului SAN grefat pe tot parcursul sintezei. Reacția de grefare are loc prin transfer de catenă cu PBu, transfer de catenă, deci implicit conținut de copolimer grefat, ce poate fi reglat prin introducerea unui agent de transfer mai puternic.

După cum se știe din datele de literatură [7] și așa cum s-a arătat prezența și cantitatea de copolimer grefat determină proprietățile fizico-mecanice ale ABS. Din această cauză cunoașterea amănunțită a modului cum este influențat conținutul de copolimer grefat de condițiile de sinteză a ABS va permite dirijarea acestuia, deci și posibilitatea obținerii unor produse cu anumite proprietăți.

Bibliografie

1. DIMONIE, V., GEORGESCU, M. DEACONESCU, I. și HAGIOPOL, C. Comunicare la al III-lea Microsimpozion de macromolecule, Iași 1979.
2. BULLE, H. și MUSICK, J. Faserforschung und Textil technik **28**, 1977, p. 199.
3. GESNER, B. D. J. Polymer Sci. A-3, 1965, p. 3825.
4. TURNER, R. R. și CARLSON, D. W. J. Elastoplast. **6**, nr. 2, 1974, p. 94.
5. DANNICADES, L. și REISS, G. Makromol. Chem. **174**, 1973, p. 117.
6. REDDY, C. R. J. Polymer Sci, Polymer Physics Ed. **14**, nr. 4, 1976, p. 749.
7. STABENOW, J. și HAAF, F. Angew. Makromol. Chem. **29/30**, 1973, p. 1.
8. RIESS, G. UPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry Budapest 1969, p. 607.
9. HEIKENES, D., HOEN, N., BARENTSEN, W., PIET, P. și LANDAN, H.J. Polymer Sci. C-62, 1978, p. 309.
10. PERIARD, J., BANDERET, A. și RIESS, G. Angew. Makromol. Chem 15, 1971, p. 55.
11. LIPATOV, Y. J. Polymer Sci. C-61, 1977, p. 369.

Intrat în redacție: 8. IV. 1981

* * *

RADU AVRAM
MARIAN TRIFAN

Oxidarea catalitică a *n*-alcanilor C_{14}—C_{21}

C.Z. 547.24: 542.943.7

În lucrare se studiază modul în care se oxidează un amestec de n-alcani în prezență de cocatalizatori pe bază de cobalt, crom și potasiu. S-a urmărit dinamica acumulării compușilor peroxidici și acizi. S-au determinat cantitățile globale de acizi solubili în apă, compozițiile acizilor monocarboxilici insolubili, cantitatea globală de produse secundare și compoziția gazelor reziduale.

The paper deals with n-alkane oxidation in presence of Co, Cr and K co-catalysts. The accumulation dynamics of peroxide and acid compounds was considered. The overall amounts of water soluble acids, the compositions of insoluble monocarboxylic acids, the total amount of by-products and the composition of waste gas were determined.

В работе изучалось окисление смеси н-алканов в присутствии сокатализаторов на основе кобальта, хрома и калия. Следили за динамикой накопления перекисей и кислот. Определялось общее количество водорастворимых кислот, состав нерастворимых монокарбоксильных кислот, общее количество побочных продуктов и состав остаточных газов.

Cercetările privind valorificarea eficientă a unor hidrocarburi normale rezultate din diferite procese tehnologice ale industriei chimice au făcut obiectul mai multor lucrări. Una dintre căile de valorificare a hidrocarburilor normale este aceea de oxidare. Prezenta cercetare se înscrie pe linia preocupărilor noastre în domeniul oxidării de hidrocarburi pure [1, 2], amestecuri de hidrocarburi [3] sau nitrili saturați [4, 5]. Oxidarea amestecurilor de hidrocarburi s-a făcut în prezență de catalizatori sau în absența acestora și s-a urmărit în principal mărirea conversiei în produse utile.

Literatura de specialitate descrie și lucrări în care s-au obținut acizi grași sintetici cu 5—25 atomi de carbon în moleculă, prin oxidarea alcanilor în prezența apei, la 50—300°C și sub presiuni cuprinse între 10—100 atm. [6]. Se cunosc și date despre o serie de catalizatori care au fost utilizați în procesele de oxidare a *n*-alcanilor (mod de preparare, compoziție etc.,) astfel, unii catalizatori pe bază de mangan și sodiu s-au obținut ca săruri ale acizilor C_5—C_9 [7] sau prin tratarea apelor acide provenite de la producerea acizilor grași sintetici [8], cu săruri ale acestor metale. În alte procese de oxidare a *n*-alcanilor s-au obținut amestecuri de acizi monocarboxilici și dicarboxilici lucrîndu-se în absență de catalizatori metalici; de exemplu, oxidarea alcanilor C_{12}—C_{32} în AcOH, la 135°C, cu oxigen la presiuni de 175 psig. a dus la obținerea cu preponderență a acizilor monocarboxilici în amestec cu acizi dicarboxilici [9]. Sînt publicate și date referitoare la creșterea conversiei în produse utile; de exemplu, în urma oxidării cu aer a unui amestec de alcani C_{20}—C_{22} s-a reușit să se obțină o creștere a conversiei în acizi monocarboxilici de la 39 la 75% mol. [10].

În unele cercetări s-a urmărit influența impurităților conținute de materia primă asupra selectivității și a conversiei procesului de oxidare. Illina și colaboratorii, studiind prezența hidrocarburilor aromatice ca impurități în *n*-alcanii supuși oxidării, au constatat că selectivitatea oxidării la acizi grași scade odată cu creșterea conținutului acestora datorită măririi conținutului de esteri și de compuși carbonilici [11].

Lucrarea de față își propune să urmărească modul în care se desfășoară oxidarea amestecurilor de *n*-alcani cu 14—21 atomi de carbon în prezență de catalizatori pe bază de cobalt, crom și potasiu și consecințele care decurg din acestea.

Partea experimentală

În determinările experimentale de oxidare s-a folosit un amestec de *n*-alcani cu 14—21 atomi de carbon; instalația experimentală (confecționată din sticlă) este prevăzută cu frită pentru barbotarea agentului de oxidare, cu termometru cu contact pentru reglarea temperaturii, cu aparatură pentru spălarea gazelor de reacție și de colectare a produselor condensabile din gaze.

Oxidarea *n*-alcanilor s-a făcut cu aer în prezență de catalizatori pseudoomogeni, naftenați de cobalt, crom și potasiu. Reacțiile au fost efectuate la tempera-

Prof. dr. ing. RADU AVRAM și dr. ing. MARIAN TRIFAN, Institutul politehnic, București. Facultatea de tehnologie chimică.

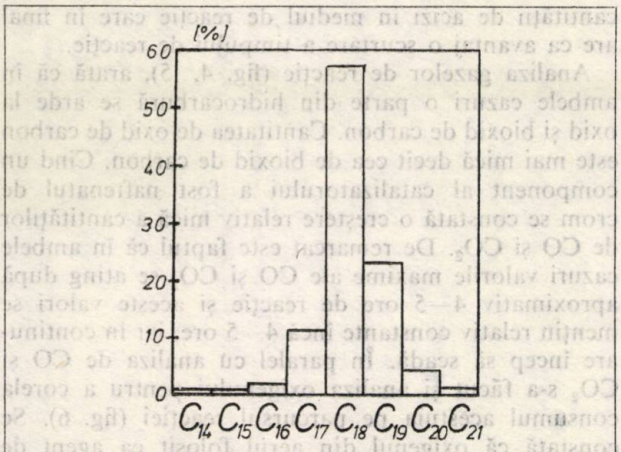


Fig. 1. Compoziția *n*-alcanilor supuși oxidării

tura de 120°C, în șarje duble și pe o durată care să asigure obținerea unui indice de aciditate de 70 mg KOH/g.

În timpul oxidării s-au făcut determinări referitoare la acumularea compușilor carboxilici și peroxidici; s-au mai efectuat analize la gazele de reacție pentru urmărirea în timp a compușilor CO, CO_2 și O_2.

După terminarea reacției, masei de reacție i s-a determinat indicele de saponificare, indicele de carbonil și indicele de hidroxil.

În urma oxidării *n*-alcanilor $C_{14}-C_{21}$ s-a obținut o fază uleioasă (majoritară) prezentă în reactorul de oxidare, o fază uleioasă acidă și o fază apoasă acidă condensate din gazele de reacție. Faza uleioasă condensată din gazele de reacție a fost adăugată peste faza uleioasă din reactor și au fost prelucrate împreună ca masă oxidată. Această masă oxidată a fost spălată cu apă în vederea îndepărtării compușilor inferiori solubili, compuși care au fost calculați global ca acid acetic. Acizii monocarboxilici rezultați în urma oxidării *n*-alcanilor s-au separat sub formă de săruri de potasiu după ce masa de reacție a fost tratată timp de două ore la reflux cu soluție de KOH. Cantitatea de hidroxid a fost cea corespunzătoare indicelui de saponificare plus un exces de 5%. După separarea acizilor sub formă de săruri de potasiu s-a trecut la punerea în libertate a acestora, prin tratarea sărurilor respective cu acid mineral. Extracția și spălarea acizilor monocarboxilici obținuți a constituit faza premergătoare determinărilor analitice.

Acizii astfel obținuți au fost esterificați în vederea cromatografierii și determinării repartiției lor în amestecul separat din masa oxidată; esterificarea s-a făcut cu diazometan atît pentru amestecul de acizi cît și pentru acizii etalon necesari determinărilor cromatografice.

Faza apoasă acidă care s-a obținut în urma condensării din gazele de reacție a fost măsurată și după ce i s-a determinat indicele de aciditate s-au calculat acizii solubili ca acid acetic.

În procesul de oxidare studiat s-a urmărit modul în care se repartizează componenții amestecului oxidat prin efectuarea unui bilanț material.

Rezultate și discuții

Oxidarea *n*-alcanilor (fig. 1) cu aer în prezența naftenaților de cobalt, crom și potasiu a dus la obți-

Tabelul 1

VALORILE FINALE ALE INDICILOR DE ACIDITATE, ESTER, CARBONIL ȘI HIDROXIL

Catalizator	Indice de aciditate, mgKOH/g			Indici de:		
	oxidat	condens apos	condens uleios	ester, mgKOH/g	carbonil, mgO/g	hidroxil, mgKOH/g
Cr:K	68,9	116,39	74,61	36,5	7,8	4,16
Co:K	69	124,3	94,8	26,25	8,2	5,4

nerea de acizi monocarboxilici, esteri, compuși cu grupări carbonilice și hidroxilice. Scindarea esterilor formați în procesul de oxidare a *n*-alcanilor s-a făcut prin hidroliză bazică. O măsură a cantității esterilor ca și a compușilor carbonilici și hidroxilici este menționată în tabelul 1, prin valorile indicilor respectivi.

Acumularea compușilor peroxidici dată prin valorile indicilor de peroxid (I.P. mgO/g—fig. 2), arată că în mediul de reacție sînt generați compuși peroxidici imediat ce reacția a ajuns la temperatura de regim. Pentru ambele cazuri acumularea de peroxizi în mediul de reacție atinge un maxim după circa 4 ore de reacție. Se constată că în cazul utilizării naftenaților de crom și potasiu viteza de acumulare a peroxizilor este mai mare decît în cazul cînd s-a utilizat naftenat de cobalt și potasiu. După ce peroxizii ating un maxim ei încep să se degradeze și să dispară din mediul de reacție, ajungînd ca în final să aibe valorile mici (fig. 2).

Referitor la viteza de formare și acumulare a acizilor în mediul de reacție (fig. 3) se observă că în primele 9—10 ore, pentru ambele cazuri, aceasta manifestă aceeași tendință și constanță; după acest timp în prezența naftenaților de crom și potasiu,

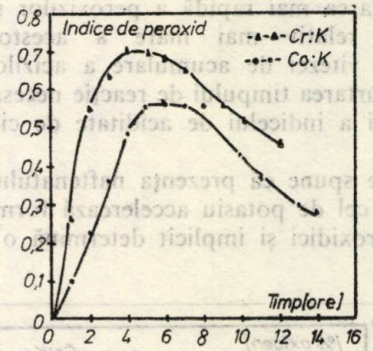


Fig. 2. Variația indicilor de peroxid în funcție de timp

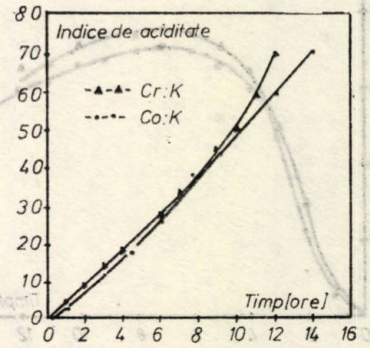


Fig. 3. Variația indicilor de aciditate în funcție de timp

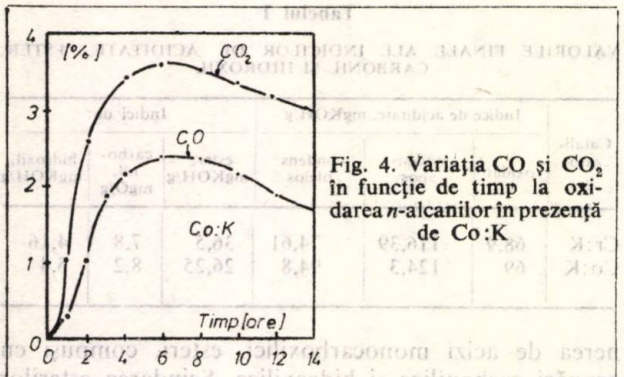


Fig. 4. Variaţia CO şi CO_2 în funcţie de timp la oxidarea *n*-alcanilor în prezenţă de Co:K

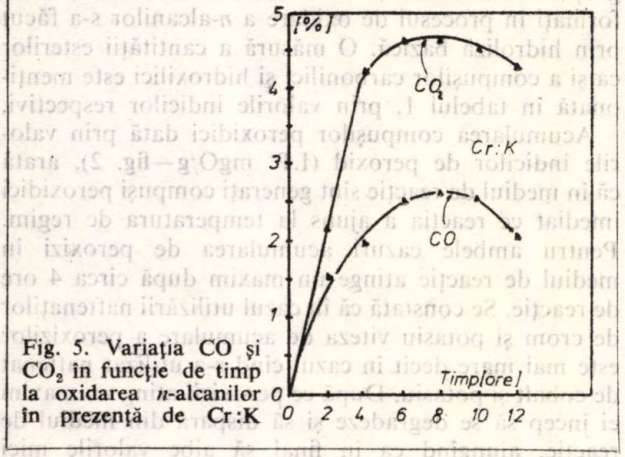


Fig. 5. Variaţia CO şi CO_2 în funcţie de timp la oxidarea *n*-alcanilor în prezenţă de Cr:K

în mediul de reacţie se formează acizii cu o viteză mai mare, de altfel se remarcă şi faptul că pentru aceşti catalizatori valorile indicilor de aciditate sînt mai mari încă de la începutul reacţiei. Mărirea vitezei de acumulare a acizilor în cazul utilizării naftenaţilor de crom şi potasiu în ultima fază, este favorizată de acumularea mai rapidă a peroxizilor şi chiar de cantitatea relativ mai mare a acestora.

Mărirea vitezei de acumulare a acizilor duce în fond la scurtarea timpului de reacţie necesar atingerii unei valori a indicelui de aciditate de circa 70 mg KOH/g.

Se poate spune că prezenţa naftenatului de crom alături de cel de potasiu accelerează formarea compuşilor peroxidici şi implicit determină o creştere a

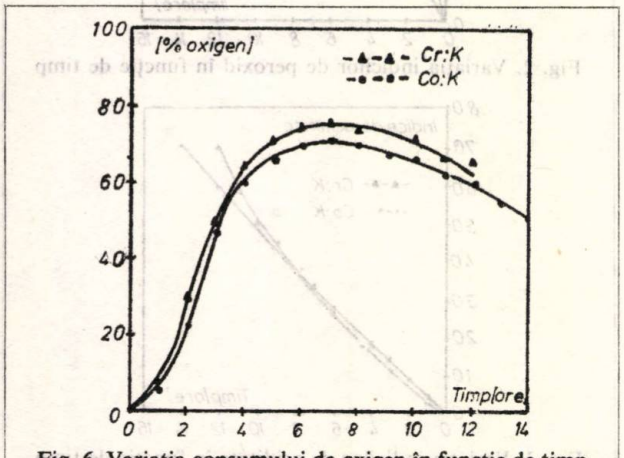


Fig. 6. Variaţia consumului de oxigen în funcţie de timp

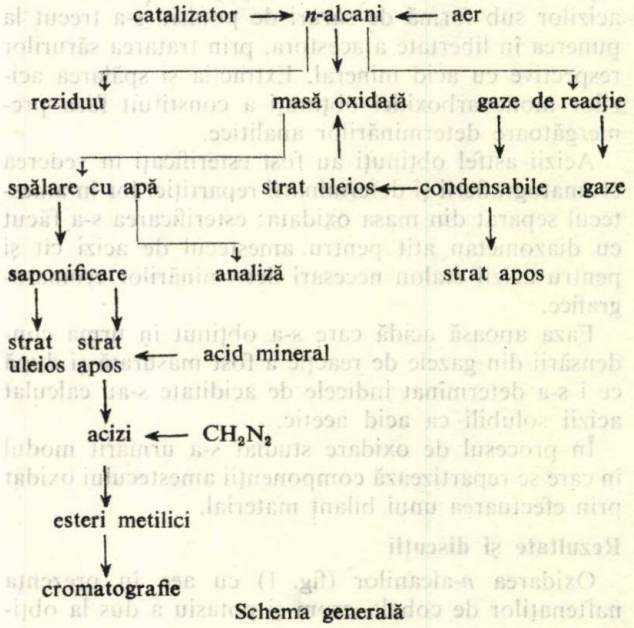
cantităţii de acizi în mediul de reacţie care în final are ca avantaj o scurtare a timpului de reacţie.

Analiza gazelor de reacţie (fig. 4, 5), arată că în ambele cazuri o parte din hidrocarbură se arde la oxid şi bioxid de carbon. Cantitatea de oxid de carbon este mai mică decît cea de bioxid de carbon. Cînd un component al catalizatorului a fost naftenatul de crom se constată o creştere relativ mică a cantităţilor de CO şi CO_2. De remarcat este faptul că în ambele cazuri valorile maxime ale CO şi CO_2 se ating după aproximativ 4—5 ore de reacţie şi aceste valori se menţin relativ constante încă 4—5 ore, iar în continuare încep să scadă. În paralel cu analiza de CO şi CO_2 s-a făcut şi analiza oxigenului pentru a corela consumul acestuia pe parcursul reacţiei (fig. 6). Se constată că oxigenul din aerul folosit ca agent de oxidare se consumă în anumite perioade ale reacţiei pînă în jur de 70%. Se observă că oxigenul este consumat în proporţie de 50—75% după 180 min de reacţie şi această valoare se menţine pînă la sfîrşitul reacţiei.

Dacă se face o analiză între consumul de oxigen pe de o parte şi dinamica de acumulare a compuşilor peroxidici, acizi şi de formare a oxidului şi bioxidului de carbon pe de altă parte, se constată că acest consum este datorat formării compuşilor ce conţin oxigen în moleculă.

În concluzie se poate spune că valorile maxime ale oxidului de carbon sînt mai mici decît cele ale bioxidului de carbon; cînd se utilizează catalizator pe bază de crom cantitatea de bioxid de carbon este ceva mai ridicată decît în cazul folosirii cobaltului şi cantitatea de oxigen ce se consumă în primul caz este mai mare decît în cazul al doilea. În general oxigenul din agentul de oxidare se consumă în proporţie de peste 55% pe parcursul a opt ore de reacţie din cele 12—14 ore cît durează aceasta.

În scopul efectuării bilanţului de materiale una din şarjele duble efectuate pentru fiecare determinare a fost prelucrată după schema generală de prelucrare a masei de reacţie:



Schema generală

Tabelul 2

BILANȚ DE MATERIALE, % g

Timp, h	Catalizator	Hidr. plus catalizator	Aer		oxidat	Condens		Reziduu și pierderi	Gaze		
			oxigen	azot		apos	uleios		O_2	CO, CO_2	N_2
12	Cr:K	28,75	16,38	54,87	28,8	2,24	0,83	0,42	3,74	9,1	54,87
14	Co:K	25,11	17,23	57,66	25,09	2,85	0,52	0,35	5,00	8,55	57,66

Se menționează că la sfîrșitul reacției s-au făcut analize referitoare la indicii de aciditate atît ai masei de reacție cît și ai produselor condensate din gazele de reacție, Valorile acestor indici sînt trecute în tabelul 1. Se constată că în cazul utilizării catalizatorilor Co : K, valorile indicilor de aciditate la produsele condensabile, sînt mai mari.

Din bilanțul de materiale făcut și prezentat în tabelul 2 se vede că în cazul utilizării amestecului catalitic Co:K, cantitatea de produse condensabile este mai mare, referitor la compușii cu grupări —OH și —CO se poate spune că aceștia s-au format în proporție mai mică atunci cînd s-au folosit catalizatori pe bază de Cr și K. Acizii solubili în apă sînt menționați în tabelul 3.

Se observă că atunci cînd s-au utilizat catalizatorii Cr:K procentul de acizi inferiori calculați în C_2, solubili, este mai mic.

Probele de acizi insolubili au fost esterificate cu diazometan și cromatografiate în vederea determinării modului de formare a acestora și de obținere a unor informații referitoare la ruperea catenelor de *n*-alcani supuși oxidării. Cromatografierea s-a făcut cu un cromatograf avînd detecție cu ionizare în flacără.

Identificarea compușilor din amestec s-a făcut față de etaloane. Se menționează că în unele cazuri printre semnalele principale de componenți identificați au apărut și unele semnale de intensitate mai mică, semnale ce nu s-au putut identifica datorită lipsei de etaloane specifice; ținînd cont de modul de separare se presupune că aceste semnale aparțin unor compuși acizi care au în moleculă alături de gruparea acidă și o grupare hidroxil sau carbonil și în consecință s-au calculat ca produse secundare; valorile acestor produse secundare sînt menționate în tabelul 3 și arată că ele se formează în cantități mai mari atunci cînd se utilizează catalizatorii Co și K. Acizii insolubili formați în procesul de oxidare a *n*-alcanilor C_{14}—C_{21} au fost calculați și repartiția lor procentuală este dată în figurile 7 și 8. Se constată că procentul global de acizi insolubili este mai mare cînd se folosesc catalizatorii Co și K. În cazul cînd s-a folosit catalizatorul de crom se constată că apar în cantități mai mari acizi cu mai mult de 18 carboni.

Făcîndu-se o analogie cu datele de literatură (care arată că atunci cînd la oxidare se folosesc catalizatorii singulari, ruperea carbocatenelor are loc de preferință la mijlocul catenei) se poate spune că în cazul în care s-a folosit catalizatori Cr—K și Co—K ruperea carbocatenei supuse oxidării s-a făcut lateral rezultînd mai mulți acizi cu peste 10 atomi de carbon; ruperea laterală a unor carbocatene din amestecuri de

Tabelul 3

VALORILE PROCENTUALE ALE ACIZILOR ȘI NESAPONIFICABILULUI

Catalizator	Acizi solubili, % g		Acizi insolubili, % g		
	acizi calculați în C_2	apă	acizi	secundari	Nesaponificabil
Cr:K	1,77	6,81	21,08	0,94	69,4
Co:K	2,05	8,13	23,97	1,8	64,05

Tabelul 4

VALORILE PROCENTUALE ALE ACIZILOR INSOLUBILI, % g

Catalizator	acizi C_8—C_9	C_{10}—C_{19}	Secundari
Co:K	26,6	68,9	4,5
Cr:K	27,82	69,01	3,17

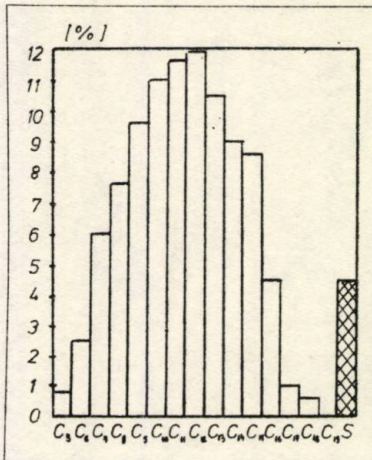


Fig. 7. Repartiția procentuală a acizilor obținuți în prezența catalizatorilor de Co și K.

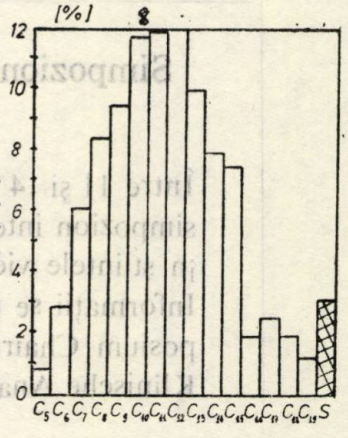


Fig. 8. Repartiția procentuală a acizilor obținuți în prezența catalizatorilor de Cr și K.

n-alcani cu posibilităţi restrînse de utilizare prezintă un avantaj deoarece în final conduce la compuşi (în cazul nostru acizi) cu largi posibilităţi de utilizare ulterioară. În cazul în care se face o coroborare a tuturor datelor obţinute în urma prezentei cercetări se constată că amestecul de *n*-alcani supus oxidării în prezenţa cocatalizatorilor folosiţi s-a transformat în acizi inferiori solubili, acizi insolubili, produse secundare acide, oxid de carbon, bioxid de carbon şi apă.

Amestecul de *n*-alcani s-a transformat în produsele amintite în proporţie de 30—35% (restul se poate recircula). Se estimează că din amestecul de *n*-alcani supus oxidării, 7—9% se consumă la oxid de carbon, bioxid de carbon şi apă; din oxigenul conţinut de agentul de oxidare (aer) circa 22% se consumă pentru compuşii determinaţi în masa de reacţie lichidă. Agentul de oxidare conţine un exces de oxigen 29—37% care părăseşte reacţia cu gazele de reacţie şi acest exces poate fi mărit sau micşorat în funcţie de unele avantaje ce vor fi ulterior aprofundate.

Luînd în discuţie compuşii acizi insolubili care s-au format în procesul de oxidare a *n*-alcanilor C_{14}—C_{21} (tabelul 4) se poate arăta că acizii C_{10}—C_{19} cu posibilităţi mai largi de utilizare se formează în procente de 69%.

Concluzii

Oxidarea *n*-alcanilor C_{14}—C_{21} avînd în moleculă preponderent *n*-alcanul C_{18} efectuată în prezenţă de cocatalizatori Co:K şi Cr:K, a condus la rezultate care sintetizate arată că:

1) oxidarea se desfăşoară în bune condiţii în prezenţă de cocatalizatori;

2) în urma oxidării se formează acizi solubili, acizi insolubili, produse secundare acide şi produse de ardere;

3) circa 7—9% din hidrocarbură suferă degradare înaintată;

4) din totalul de compuşi acizi separaţi 7,3—7,4% sînt acizi solubili în apă, 86—88% acizi insolubili şi 4—6% secundari;

5) carbocatena amestecului de *n*-alcani s-a rupt preponderent lateral şi nu la mijloc;

6) cantitate mai mare de acizi insolubili şi cantitate mai mică de produse secundare s-a obţinut în cazul folosirii cocatalizatorilor Cr:K.

Bibliografie

1. DRIMUŞ, I. şi PAPAHAGI, L., Rev. Roumaine Chim. **20**, 1975, p. 973
2. DRIMUŞ, I. şi LUPU, A., Rev. Roumaine Chim. **17**, 1972, p. 8.
3. PAPAHAGI, L., TRIFAN, M. şi AVRAM, R., Bul. Inst. Politehnic Bucureşti vol. 14, 1977, p. 2.
4. DRIMUŞ I., şi TRIFAN, M., Rev. Roumaine Chim. **22**, 1977, p. 1053
5. DRIMUŞ, I. şi TRIFAN, M., Rev. Roumaine Chim. **24**, 1979, p. 1185
6. * * * Brevet sovietic 595.287,28 Feb. 1978, Chem. Abstr. 89,5936 g 1978,
7. GUBANOVA, V. A., STEPANYANTS, S. A., PIGULSKII, A. A, MISHCHUK, A. A., RAVIKOVICH, R. S., BYKOVSKAYA, E. E, CHUPRININA, A. J. şi BEREZNIZSKAYA, E. A., Neftepererab Neftekhim, 11, 1976, p. 14.
8. * * * Brevet sovietic, 577048, 25 oct. 1977, Chem. Abstr. 88, 55535 a 1978.
9. * * * Brevet american, 3993676, 23 nov. 1976, Chem. Abstr. 86, 71935 s 1977.
10. * * * Brevet american 4 054 590, 18 oct. 1977, Chem. Abstr. 88, 61992 p. 1978
11. ILLINA, A. I., PERCHENKO, A. A., şi MARCHENKO, M. A. Neftepererab. Neftekhim., 1977, nr. 12, p. 32.

Intrat în redacţie: 16.VI.1981

Simpozionul internaţional „Spectrometria cantitativă de masă în ştiinţele vieţii"

Între 11 şi 14 mai 1982 va avea loc la Gent — Belgia, cel de-al 4-lea simpozion internaţional cu tema „Spectrometria cantitativă de masă în ştiinţele vieţii".

Informaţii se pot obţine la adresa: prof. dr. A. de Leenheer, Symposium Chairman, Laboratoria voor Medische Biochemie en voor Klinische Analyse. De Pintelaan 135, B-9000 Gent, Belgia.

TEOFIL BOTA
LILIANA SÂRBU
MAGDA TEUȘDEA
TEODOR STOICA
MARIA OPREA
VIRGIL BĂDESCU
JUSTIN HERȘCOVICI

Reacții secundare în procesul de obținere industrială a anilinei în prezența catalizatorului Cu—Raney*

C.Z. 547.551.5

S-au studiat produsele secundare formate în procesul de hidrogenare industrială a nitrobenzenului pe catalizator Cu-Raney. Se pun în evidență produsele secundare din clasa azoderivaților și produsele de condensare ale anilinei. În cantitate majoră se formează N-fenilciclohexilamină pentru apariția căreia se propune un mecanism.

The by-products formed in the industrial hydrogenation process of nitrobenzene on Cu-Raney catalyst were studied. The by-products from the azoderivatives class and the condensation products of aniline are rendered evident. N-phenylcyclohexylamine is formed in a main quantity and for its presence a mechanism is suggested.

Изучены побочные продукты, образующиеся в промышленном процессе гидрирования нитробензола на катализаторе Cu Ранея. Выявляются побочные продукты класса азосоединений и продукты конденсации анилина. В наибольшем количестве образуется N — фенил-циклогексиламин. Предлагается механизм образования этого соединения.

În ultimii ani ponderea procentuală a anilinei de calitate superioară, destinată fabricației de izocianați, a crescut de la 10 la 50% din producția mondială. Acest fapt a impus cercetări pentru identificarea principalelor impurități prezente în anilina fabricată prin procedeul original românesc, a căilor și condițiilor care favorizează apariția acestora.

Tehnologia aplicată industrial în România comportă o reducere în fază gaz a nitrobenzenului la 250°C și presiune atmosferică în prezența unui catalizator Cu — Raney dispus în strat fix, preparat „in situ" în reactor [1—2]. Produsul brut obținut la hidrogenare se condensează, se separă, iar straturile apos și organic se prelucrează separat prin distilare azeotropă. Anilina brută anhidrizată se rectifică final (fig. 1).

În literatura de specialitate se propun două moduri de desfășurare a reacției pe catalizatori de tip Raney — în special Ni—. În anumite condiții de alcalinitate, de presiune parțială a hidrogenului, texturi neconforme ale catalizatorului, cursul reacției poate fi orientat spre obținerea azoderivaților, (fig. 2), [3—6].

Prin procese consecutive de condensare și hidrogenare a anilinei nedesorbite de pe suprafața catalizatorului pot apare produse din clasa ciclohexilaminei. Schema prezentată în figura 3 este proprie unor catalizatori de Rh—Pd/C și Ni/suport [7—9].

Orientarea spre apariția unei clase sau alta de compuși secundari este determinată în special de istoricul preparării catalizatorului industrial. Existența unor urme de hidroxid de sodiu ca urmare a unei spălări incomplete favorizează apariția azoderivaților. Formarea produselor de hidrogenare avansată a anilinei este legată de existența unor centri capabili să realizeze concomitent condensări și hidrogenări.

În vederea elaborării unor scheme de purificare avansată a anilinei pînă la condițiile impuse de utili-

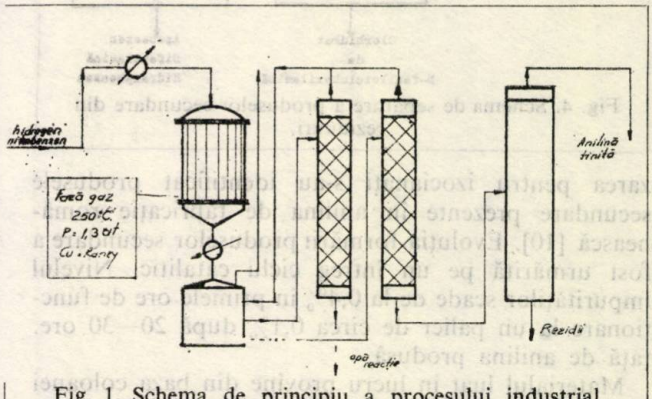


Fig. 1. Schema de principiu a procesului industrial de obținere a anilinei.

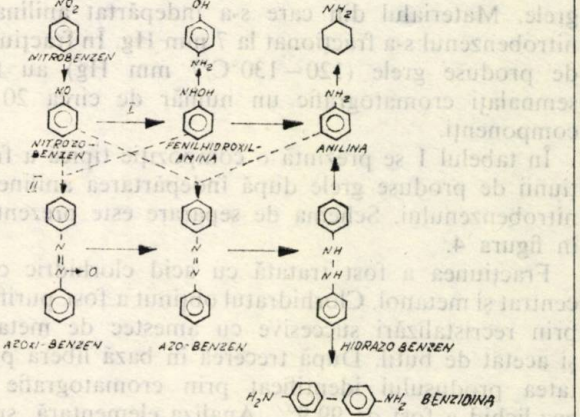


Fig. 2. Schema de hidrogenare a nitrobenzenului și de condensare a produselor intermediare.

* Lucrare prezentată la „Microsimpozionul ICECHIM" ian. 1981.

Ing. TEOFIL BOTA, chim. LILIANA SÂRBU, ing. MAGDA TEUȘDEA, chim. TEODOR STOICA, ing. MARIA OPREA, chim. VIRGIL BĂDESCU și ing. JUSTIN HERȘCOVICI, ICECHIM, București.

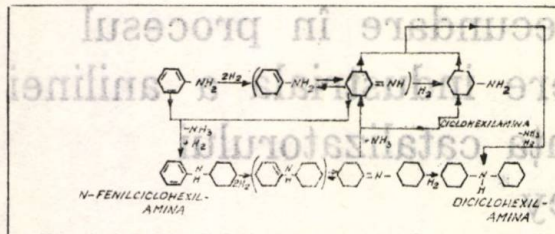


Fig. 3. Schema de hidrogenare şi condensare a anilinei.

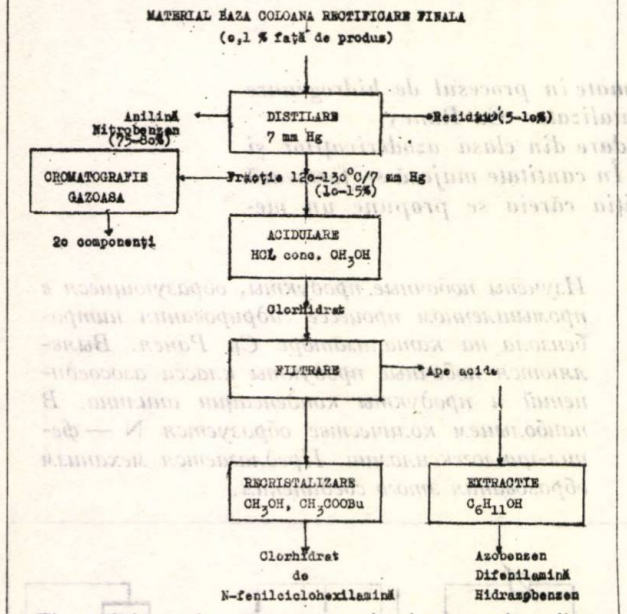


Fig. 4. Schema de separare a produselor secundare din reziduuri.

zarea pentru izocianaţi s-au identificat produsele secundare prezente în anilina de fabricaţie românească [10]. Evoluţia formării produselor secundare a fost urmărită pe un întreg ciclu catalitic. Nivelul impurităţilor scade de la 0,4% în primele ore de funcţionare la un palier de circa 0,1% după 20—30 ore, faţă de anilina produsă.

Materialul luat în lucru provine din baza coloanei de rectificare a anilinei şi are un conţinut de 38—40% nitrobenzen, 35—40% anilină, restul fiind produse grele. Materialul din care s-a îndepărtat anilina şi nitrobenzenul s-a fracţionat la 7 mm Hg. În fracţiunea de produse grele (120—130°C/7 mm Hg) au fost semnalaţi cromatografic un număr de circa 20 de componenţi.

În tabelul 1 se prezintă o compoziţie tipică a fracţiunii de produse grele după îndepărtarea anilinei şi nitrobenzenului. Schema de separare este prezentată în figura 4.

Fracţiunea a fost tratată cu acid clorhidric concentrat şi metanol. Clorhidratul obţinut a fost purificat prin recristalizări succesive cu amestec de metanol şi acetat de butil. După trecerea în bază liberă puritatea produsului identificat prin cromatografie de gaz-lichid a fost de 99,9%. Analiza elementară, spectrele RMN, punctul de topire şi temperatura de fierbere a acestui compus izolat corespund N-fenilciclohexilaminei.

Apele acide rezultate la tratarea cu acid clorhidric concentrat şi metanol au fost prelucrate prin extracţie cu ciclohexanol. Prin evaporarea extractului s-a obţinut un produs cristalin, identificat prin spectre în

Tabelul 1

PRINCIPALELE PRODUSE IDENTIFICATE ÎN REZIDUURILE REZULTATE LA OBŢINEREA INDUSTRIALĂ A ANILINEI

Nr. crt.	Produs	% gr.
1	N-fenilciclohexilamină	78,4
2	Azobenzen	13,0
3	Difenilamină	5,0
4	Hidrazobenzen	1,3
5	Σ 15 produse (sub 0,2% fiecare)	2,3
	Total:	100,0

IR, punct de topire, ca azobenzen. Tot în acest extract prin cromatografie gazoasă au fost identificaţi difenilamina şi hidrazobenzenul.

Azobenzenul şi hidrazobenzenul reprezintă 13,0%, respectiv 1,3%. Prezenţa lor confirmă desfăşurarea parţială a reacţiei de hidrogenare conform schemei din figura 2. Orientarea reacţiei spre azocompuşi este favorizată de alcalinitatea remanentă a catalizatorului, ca urmare a îndepărtării incomplete a agentului de atac în condiţiile exploatării industriale. În cantitate predominantă este însă N-fenilciclohexilamina, prezenţa ei indicînd un mod preferenţial de desfăşurare a reacţiei derivînd de la anilina nedesorbită de pe suprafaţa catalizatorului. Datele de literatură [8], propun formarea unei structuri iminice care condensînd cu anilina conduce la N-fenilciclohexilamină. Nu s-a pus în evidenţă în materialul analizat ciclohexilamina şi diciclohexilamina proprii schemei de hidrogenare din figura 3.

Se poate presupune o altă cale de apariţie a N-fenilciclohexilaminei. Din reziduuri s-a izolat în cantitate de 5% difenilamina, produs nesemnalat pînă acum în procesele de hidrogenare proprii catalizatorului de Ni—Raney. Difenilamina formată se hidrogenează la unul din nuclee conducînd la N-fenilciclohexilamina pusă în evidenţă. Se poate accepta că difenilamina apare datorită unor reacţii termocatalitice — supraîncălziri locale conjugate cu prezenţa hidroxialuminaţilor rezultaţi din procesul de preparare a catalizatorului—formarea normală a difenilaminei avînd loc la 380—450°C în prezenţa aluminei. Această presupunere a fost verificată experimental prin hidrogenarea în condiţii mai drastice decît în instalaţia industrială (timp de contact mai mare, temperatură 300—380°C), condiţii care se presupun că apar local în stratul de catalizator, a unor probe de anilină conţinînd difenilamină. În toate cazurile se constată că difenilamina se hidrogenează în proporţie de 20—30% la N-fenilciclohexilamină fără a apare în catalizat ciclohexilamina, respectiv diciclohexilamina.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R., 49135, 1967.
2. * * * Brevet R.S.R. 50538, 1967.
3. DEBUS, G., UNGERS, J., Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 785
4. SHMONINA, V. P., SOKOLSKI, D. V., Trudi-inst. Kim. Nauk. Akad. Nauk. Kazahskoi S.S.R, 7,1961,p. 38.
5. SHMONINA, V. P., ABDRAHMANOVA, R. M., SOKOLSKI, D. V. Izv. Vissih. Ucheb. Zavod. Khim. Khim. Tekhnol., 14, nr. 7, 1971, p. 1019.
6. KOZLOV, N. S., PAK, V. D., J. Org. Him., 9, nr. 4, 1973, p. 887.
7. JUNGERS, J. şi colab., Cinetique Chimique Appliqué, Societe des Editions Technip. 1958, p. 443.
8. IKEDATE, K., SUZUKI, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1971, p. 325
9. * * * Brevet U.R.S.S., 420 616,1974.
10. PÎRVULESCU, A., PETRIŞOR, T., şi colab. Lucrare prezentată la Congresul internaţional de chimie industrială, 2, 1970, p. 13—17.

Intrat în redacţie: 2. II. 1981

* * *

IOANA ŞARAMET
FLOREA G. COCU

Sinteza unor noi *p*-arilsulfoniltiobenzamide

C. Z. 547.582.4

S-au sintetizat patru noi produse din clasa p-arilsulfoniltiobenzamidelor, cu acţiune biologică potenţială, pe două căi: 1) reacţia amidelor cu pentasulfură de fosfor (tionare) şi 2) reacţia nitrililor cu hidrogen sulfurat (tioliză). Tionarea amidelor s-a realizat în piridină şi dioxan, tioliza nitrililor în mediu acid şi bazic. Formulele moleculare au fost stabilite folosind analiza elementară cantitativă. Structura moleculară a noilor compuşi dedusă din reacţiile chimice a fost confirmată prin spectrometrie în IR, UV şi de RMN

Four new products from the p-arylsulphonylthiobenzamide class with biological potential activity were synthetized by two ways: 1) reaction of amides with phosphorous pentasulphide (thionation) and 2) reaction of nitriles with hydrogen sulphide (thiolysis). The thionation of amides was carried out in pyridine and dioxane and the thiolysis of nitriles in acidic and basic media. The molecular formulas were established using quantitative elemental analyses. The molecular structure of the new compounds obtained from the chemical reactions was confirmed by IR, UV and NMR spectrometry.

Получены четыре новых соединения класса п-арисуилфонилтио-бензамидов, обладающих потенциальным биологическим действием, п-двум путям: 1) реакцией амидов с пятисернистым фосфором (тионирование) и 2) реакцией нитрилов с сероводородом (тиолиз). Тионирование амидов осуществлялось в пиридине и диоксане, тиолиз нитрилов в кислотной и щелочной среде. Молекулярные формулы установились методом количественного элементарного анализа. Молекулярная структура новых соединений, выведенная на основе химических реакций, подтвердилась спектрометрией в ИК, УФ и ЯМР

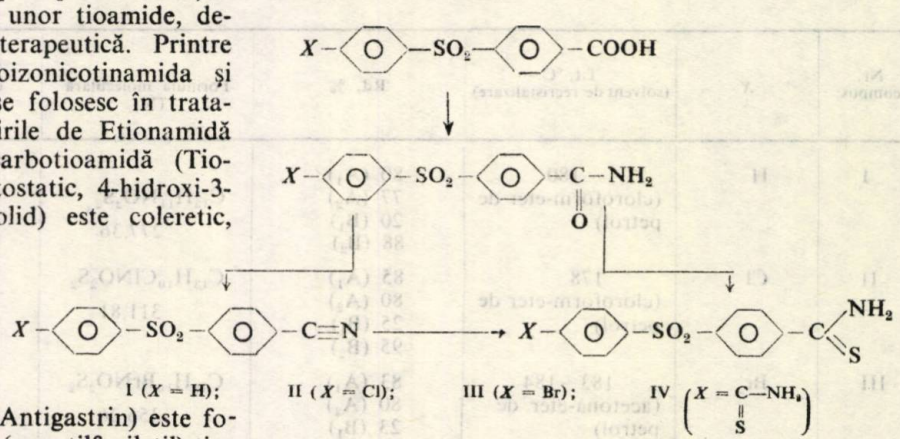
Tioamidele, clasă de compuşi cunoscută încă de la începutul secolului trecut, au făcut în ultima vreme obiectul a numeroase cercetări mai ales datorită utilizării lor tot mai largi în sinteza unor compuşi heterociclici. Cercetările în acest domeniu au fost stimulate de asemenea de descoperirea unor interesante aplicaţii tehnice, farmaceutice şi analitice.

Astfel, o serie de cercetări [1—5] au evidenţiat proprietăţile tuberculostatice ale unor tioamide, determinînd introducerea lor în terapeutică. Printre acestea se menţionează 2-etiltioizonicotinamida şi 2-propiltioizonicotinamida care se folosesc în tratamentul tuberculozei sub denumirile de Etionamidă şi Protionamidă, 1H-pirazol-1-carbotioamidă (Tiocarzolamida) este utilizată ca citostatic, 4-hidroxi-3-metoxi-tiobenzmorfolida (Vanitiolid) este coleretic, α-fenil-α-(2-piridil)-tioacetamida (Antigastrin) este folosită în tratamentul ulcerului, N-(α-metilfeniletil)-tionicotinamida (Tiofenation) este antihipertonic. Se cunoaşte de asemenea acţiunea fungistatică a tiosalicilamidei [6] şi activitatea amoebicidă a ditiooxamidei.

Chim. IOANA ŞARAMET, Institutul de medicină şi farmacie, Bucureşti. Facultatea de farmacie.
Dr. chim. FLOREA G. COCU, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti.

Printre aplicaţiile tehnice ale tioamidelor se citează folosirea lor ca promotori de vulcanizare, antioxidanţi sau inhibitori de coroziune. În chimia analitică şi-au găsit aplicaţii tioacetamida, ditiooxamida [7] şi piridincarbotionamida.

Pornind de la aceste premise, s-a propus sinteza unor noi tioamide derivate de la difenilsulfonă, conform schemei:



I (X = H); II (X = Cl); III (X = Br); IV (X = C(=S)—NH_2)

Pentru prepararea tioamidelor din această clasă, metodele cele mai uşor accesibile din punctul de vedere al materiilor prime şi al condiţiilor experimentale au la bază reacţia de tionare a amidelor şi reacţia de tioliză a nitrililor.

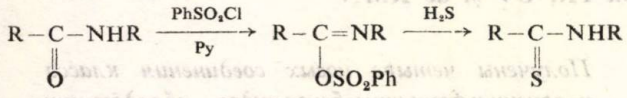
Obținerea tioamidelor prin reacția de tionare se realizează tratînd amidele cu pentasulfură de fosfor [8], aceasta fiind una dintre cele mai bune metode de înlocuire a oxigenului cu sulf:

$$RCONH_2 + 1/10\ P_4S_{10} \longrightarrow RCSNH_2 + 1/10\ P_4O_{10}$$

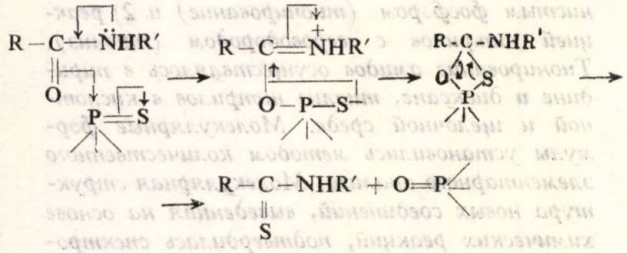
Reacția decurge bine în mediu de benzen, toluen, xilen sau alte hidrocarburi, precum și în alți solvenți, ca tetrahidrofuranul sau dioxanul [9—13]. Dacă se utilizează ca solvent piridina, tioamidele se pot obține direct din amine prin tratare cu agenți de acilare, în prezența pentasulfurii de fosfor, fără izolarea amidei formate intermediar [14]:

$$RCOX + R'NH_2 \xrightarrow{Py} [RCONHR'] \xrightarrow[P_4S_{10}]{Py} RCSNHR'$$

Prin analogie cu transformarea iminosulfonaților în tioamide sub acțiunea hidrogenului sulfurat:

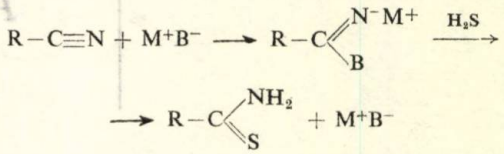


Long și Tully [15] au sugerat pentru reacția amidelor cu pentasulfura de fosfor următorul mecanism:

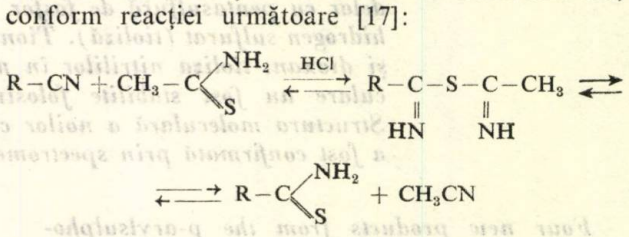


Cea de-a doua metodă de sinteză a tioamidelor constă în adiția hidrogenului sulfurat la nitrili și este cunoscută sub numele de tioliza nitrililor. Această reacție are loc atît în cataliză acidă, cît și bazică.

Sinteza tioamidelor în cataliză bazică se realizează în prezența hidroxizilor sau alcoxizilor metalelor alcaline, amoniacului, piridinei, trietilaminei etc. [16]:



În cataliză acidă, reacția de tioliză decurge, în prezența unei surse de hidrogen sulfurat ca, de exemplu, tioacetamida sub acțiunea acidului clorhidric anhidru, conform reacției următoare [17]:



Echilibrul este deplasat ireversibil spre dreapta prin eliminarea continuă din mediul de reacție a acetonitrilului format care are un punct de fierbere scăzut.

Prin aplicarea acestor metode, s-a obținut seria de tioamide derivate de la difenilsulfonă prezentată în tabelul 1.

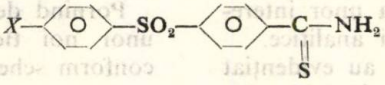
Tioamidele obținute prin metode diferite nu produc depresiunea punctului de topire mixt.

Structura acestor noi compuși a fost confirmată prin metode fizico-chimice, studiindu-se spectrele lor IR, UV și de RMN

Spectrele IR ale celor 4 compuși prezintă absorbții caracteristice principalelor elemente structurale ale moleculei similar celor indicate de literatură [18—20].

În spectrul în IR, al compusului II luat spre exemplificare (fig. 1) se observă o deplasare batocromă a

Tabelul 1



Nr. compus	X	T.t, °C (solvent de recristalizare)	Rd, %	Formula moleculară (M)	C, % calculat / găsit	H, % calculat / găsit	N, % calculat / găsit
I	H	180 (cloroform-eter de petrol)	80 (A_1) 77 (A_2) 20 (B_1) 88 (B_2)	$C_{13}H_{11}NO_2S_2$ 277,36	56,29 56,40	3,99 4,02	5,05 5,25
II	Cl	178 (cloroform-eter de petrol)	85 (A_1) 80 (A_2) 25 (B_1) 95 (B_2)	$C_{13}H_{10}ClNO_2S_2$ 311,81	50,07 50,27	4,20 4,32	4,48 4,89
III	Br	183—184 (acetonă-eter de petrol)	83 (A_1) 80 (A_2) 23 (B_1) 94 (B_2)	$C_{13}H_{10}BrNO_2S_2$ 356,26	43,82 44,10	2,85 3,05	3,93 4,10
IV	$-C(=S)-NH_2$	245—246 (acetonă-eter de petrol)	75 (A_1) 70 (A_2) 18 (B_1) 85 (B_2)	$C_{14}H_{12}N_2O_2S_3$ 336,46	49,97 50,20	3,60 3,80	4,16 4,40

Rd % în metodele A_1 și A_2 sînt calculate față de amidă, iar în metodele B_1 și B_2 față de nitrili.

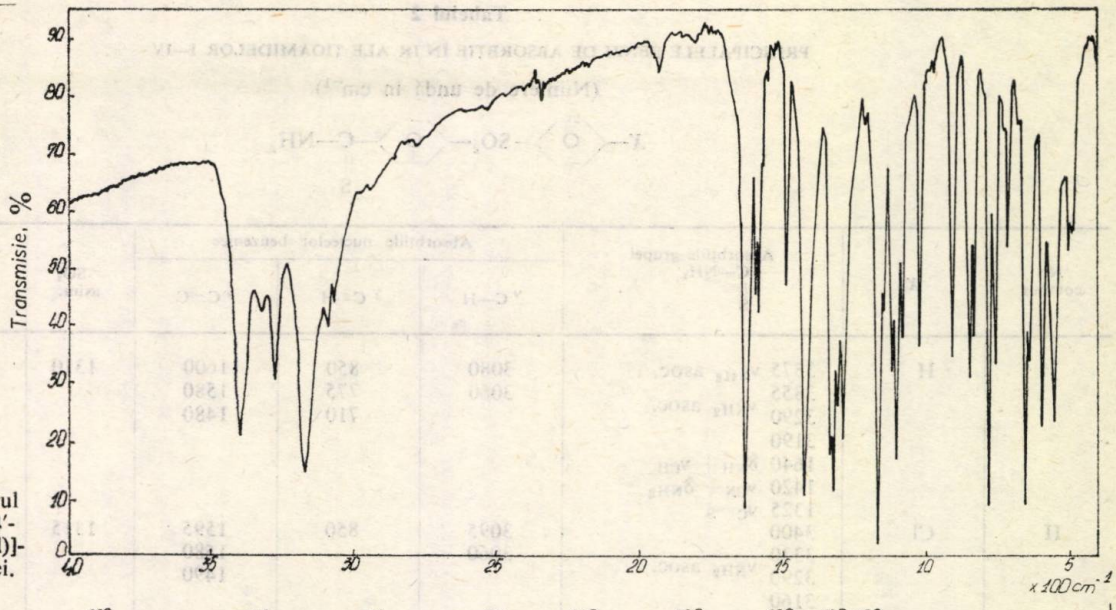


Fig. 1. Spectrul în IR al 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-tiobenzamidei.

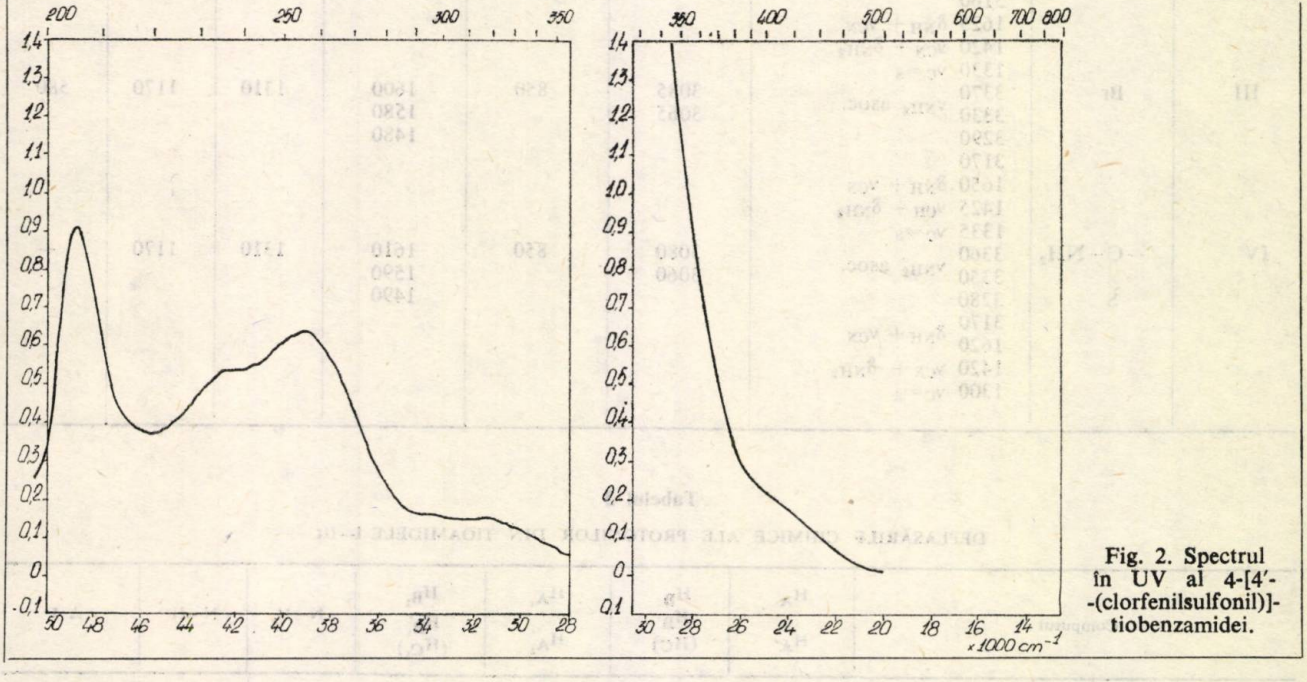


Fig. 2. Spectrul în UV al 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-tiobenzamidei.

absorbţiilor datorate vibraţiilor de valenţă νNH, între 3 160—3 450 cm^{-1} determinată de existenţa legăturilor de hidrogen intermoleculare, numărul dublu al benzilor fiind, de asemenea, un argument în favoarea existenţei moleculelor asociate.

Absorbţia intensă de la 1 620 cm^{-1} este atribuită vibraţiilor cuplate δ_{NH} şi ν_{CN} conform literaturii [19—20].

Vibraţia de valenţă ν_{CN} cuplată cu vibraţia de deformaţie a grupei NH_2, δ_{NH_2} produce în spectru o absorbţie la 1 420 cm^{-1} conform aceloraşi date de literatură.

Absorbţia de la 1330 cm^{-1} este atribuită vibraţiei de valenţă a grupei C=S din tioamidă. Principalele benzi de absorbţie caracteristice celorlalte legături şi grupe de atomi din moleculele celor patru compuşi sintetizaţi sînt date în tabelul 2.

Structura compusului II este confirmată şi de spectrul său în UV (fig. 2), care prezintă absorbţii caracteristice la $\lambda_{max.}$=210 nm (ε=30 380), 222 nm (ε=11 000), 250 nm (ε=34 430), 300 nm (ε=11 140), 312 nm (ε=1100) şi 408 nm (ε=630), valori care concordă cu cele indicate în literatură [21—24].

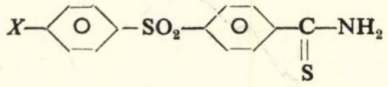
Prin studiile de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) au fost, de asemenea, confirmate structurile tioamidelor obţinute. În tabelul 3 sînt înscrise valorile deplasărilor chimice în soluţie de DMSO-d_6 ale diferitelor tipuri de protoni ai compuşilor I—III comparativ cu tiobenzamida.

După cum se observă din datele prezentate cei doi protoni legaţi de atomul de azot tioamidic au valori diferite ale deplasărilor chimice. Neechivalenţa magnetică a celor doi protoni în cazul tioamidelor primare în soluţie de DMSO-d_6 a mai fost menţionată în literatură în cîteva cazuri [25—26], iar deplasările chimice ale protonilor în molecula 4-clordifenilsulfonei au fost studiate recent [27].

Tabelul 2

PRINCIPALELE BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR ALE TIOAMIDELOR I—IV

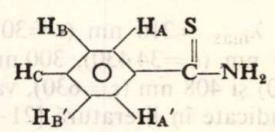
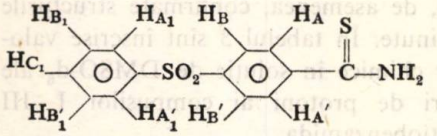
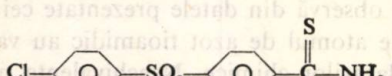
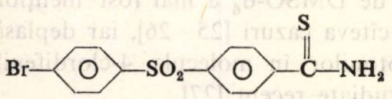
(Numere de undă în cm^{-1})



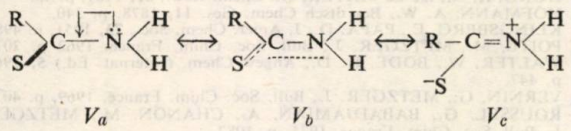
Nr. compus	X	Absorbțiile grupei —C(=S)—NH₂	Absorbțiile nucleelor benzenice			ν SO₂ asim.	ν SO₂ sim.	ν C—X
			ν C—H	γ C—H	ν C=C			
I	H	3375 ν_{NH_2} asoc. 3355 3290 ν_{NH_2} asoc. 3190 1640 $\delta_{NH} + \nu_{CN}$ 1420 $\nu_{CN} + \delta_{NH_2}$ 1325 $\nu_{C=S}$	3080 3060	850 775 710	1600 1580 1480	1310	1170	—
II	Cl	3400 3330 3290 ν_{NH_2} asoc. 3160 1625 $\delta_{NH} + \nu_{CN}$ 1420 $\nu_{CN} + \delta_{NH_2}$ 1330 $\nu_{C=S}$	3095 3060	850	1595 1580 1490	1315	1170	780
III	Br	3370 3330 ν_{NH_2} asoc. 3290 3170 1650 $\delta_{NH} + \nu_{CN}$ 1425 $\nu_{CH} + \delta_{NH_2}$ 1335 $\nu_{C=S}$	3085 3065	850	1600 1580 1480	1310	1170	580
IV	—C(=S)—NH₂	3360 3350 ν_{NH_2} asoc. 3280 3170 1620 $\delta_{NH} + \nu_{CN}$ 1420 $\nu_{CN} + \delta_{NH_2}$ 1300 $\nu_{C=S}$	3080 3060	850	1610 1590 1490	1310	1170	—

Tabelul 3

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR DIN TIOAMIDELE I—III

Compusul	H_A $H_{A'}$	H_B $H_{B'}$ (HC)	H_{A_1} $H_{A_1'}$	H_{B_1} $H_{B_1'}$ (H_{C_1})	N—H	N—H	Δ δ
	7,78—8,18	7,28—7,7			9,5	9,83	DMSO — d_6 $\Delta\delta = 0{,}33$
	8,12	8,12	7,97—8,38	7,6—7,92	9,82	10,25	DMSO — d_6 $\Delta\delta = 0{,}43$
	8,08	8,08	8,08	7,78	9,75	10,21	DMSO — d_6 $\Delta\delta = 0{,}46$
	7,9	7,9	7,78	7,78	9,85	10,29	DMSO — d_6 $\Delta\delta = 0{,}44$

Este cunoscută preferința grupării tioamidice pentru structura de rezonanță V_c care implică pentru legătura carbon—azot un caracter parțial de dublă legătură. Unghiurile de valență ale atomilor centrali sînt în jur de 120°, evidențiind o hibridizare trigonală mai degrabă decît tetraedrică. Drept urmare, rotirea liberă în jurul legăturii carbon—azot este împiedicată și cei doi protoni legați de atomul de azot devin neechivalenți:



V_a V_b V_c

Această neechivalență se va reflecta și în tăria asocierii fiecăruia dintre ei cu solventul (DMSO—d_6), explicînd valorile diferite ale deplasărilor chimice care se observă experimental. Valorile deplasărilor chimice ale protonilor tioamidici în seria I—III sînt cît se poate de caracteristice pentru acest tip de structură.

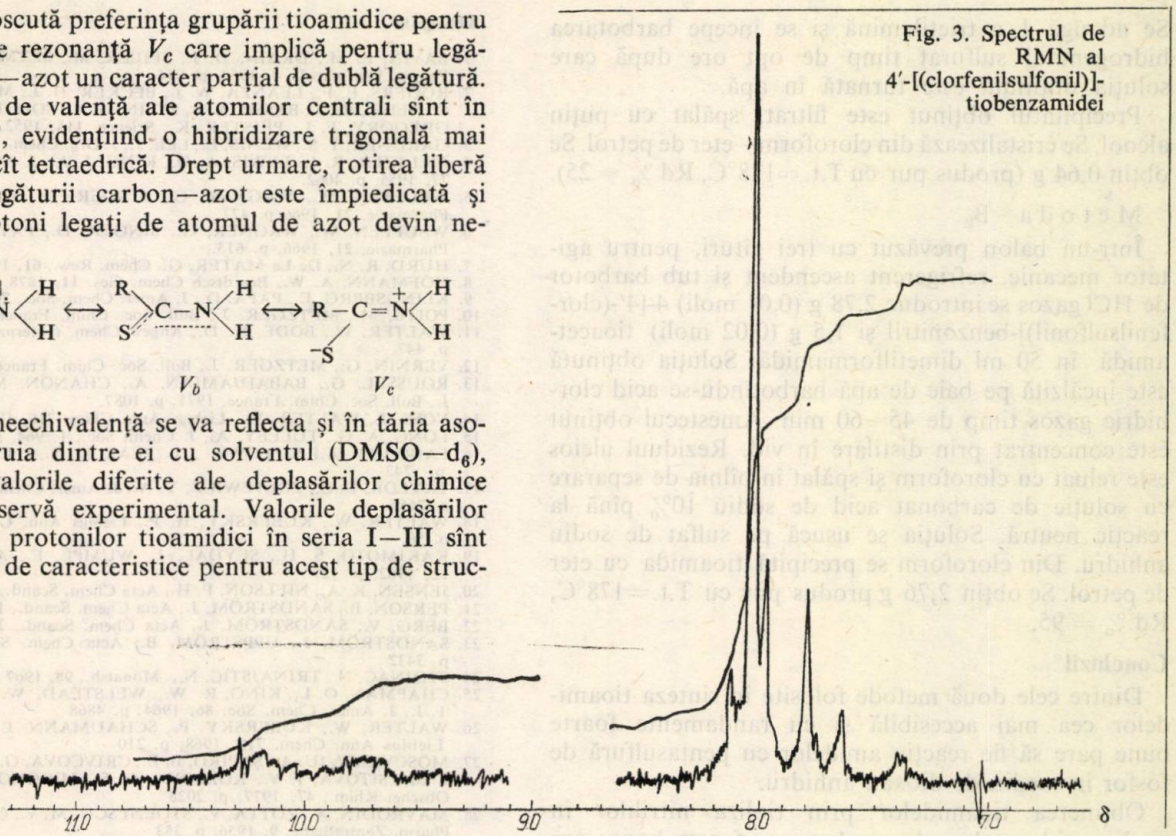


Fig. 3. Spectrul de RMN al 4'-[(clorfenilsulfonil)]-tiobenzamidei

Diferența de deplasare chimică dintre ei, $\Delta\delta = 0{,}43 - 0{,}46$ p.p.m., este superioară celei care se observă în cazul tiobenzamidei ($\Delta\delta = 0{,}33$ p.p.m.). Pe de altă parte, din compararea tiobenzamidei cu compușii I—III rezultă că substituirea în para cu o grupă arilsulfonil aduce o creștere apreciabilă și caracteristică a deplasării chimice pentru ambii protoni tioamidici.

Pentru exemplificare este prezentat spectrul RMN al 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-tiobenzamidei (fig. 3).

Se poate conchide că studiul rezonanței protonilor tioamidici în soluție de dimetilsulfoxid poate fi deosebit de util pentru caracterizarea acestui tip de compuși, cu atît mai mult cu cît deplasările chimice ale protonilor aromatici sînt mai puțin sensibile la influența substituenților după cum rezultă din datele tabelului 3.

Partea experimentală

Spectrele în IR au fost înregistrate în pastilă de bromură de potasiu cu un aparat Spekord IR-75.

Spectrele în UV, au fost înregistrate la un aparat UV-Vis.

Spectrele de RMN au fost executate cu un aparat Varian A60, substanțele fiind dizolvate în hexadeuterodimetilsulfoxid (DMSO-d_6).

Amidele și nitrilii au fost obținuți conform datelor din literatură [28, 29] .

Sinteza 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-tiobenzamidei

Tionarea amidelor

Metoda A_1

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent și termometru se introduc 8,88 g (0,03 moli) 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-benzamidă, 1,99 g (0,0045 moli) pentasulfură de fosfor și 80 ml dioxan. Se încălzește amestecul de reacție la 60—70°C timp de 60 min. Se obține o soluție de culoare roșie care se filtrează la cald. Se îndepărtează dioxanul prin distilare sub vid. Reziduul se reia cu cloroform. Se spală în pîlnia de separare cu soluție diluată de carbonat acid de sodiu pînă la reacție neutră. Se usucă pe sulfat de sodiu. După filtrare se precipită din cloroform tioamida pură cu eter de petrol. Se obțin 8 g produs pur cristalin de culoare galbenă cu T.t.=178°C., Rd %=85.

Metoda A_2

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și termometru se introduc 8,88 g (0,03 moli) 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-benzamidă și 1,99 g (0,0045 moli) pentasulfură de fosfor în 50 ml piridină anhidră. Se încălzește amestecul de reacție la temperatura de 80—90°C, timp de 60 min. Se obține o soluție de culoare roșie. După răcire se toarnă în 500 ml apă rece. Precipitatul obținut se filtrează, se spală pe filtru cu apă pînă la reacție neutră. Se usucă la aer.

Produsul brut se precipită din cloroform cu eter de petrol.

Se obțin 7,5 g produs cristalin de culoare galbenă cu T.t.=178°C., Rd %=80.

Tioliza nitrililor

Metoda B_1

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator mecanic, tub barbotor de hidrogen sulfurat și tub de evacuare se introduc 2,78 g (0,01 moli) 4-[4'-(clorfenil-sulfonil)]-benzonitril în 50 ml piridină anhidră.

Se adaugă 1 g trietilamină şi se începe barbotarea hidrogenului sulfurat timp de opt ore după care soluţia obţinută este turnată în apă.

Precipitatul obţinut este filtrat, spălat cu puţin alcool. Se cristalizează din cloroform—eter de petrol. Se obţin 0,64 g (produs pur cu T.t.=178°C, Rd % = 25).

Metoda B_2

Într-un balon prevăzut cu trei gîturi, pentru agitator mecanic, refrigerent ascendent şi tub barbotor de HCl gazos se introduc 2,78 g (0,01 moli) 4-[4'-(clorfenilsulfonil)]-benzonitril şi 1,5 g (0,02 moli) tioacetamidă în 50 ml dimetilformamidă. Soluţia obţinută este încălzită pe baie de apă barbotîndu-se acid clorhidric gazos timp de 45—60 min. Amestecul obţinut este concentrat prin distilare în vid. Reziduul uleios este reluat cu cloroform şi spălat în pîlnia de separare cu soluţie de carbonat acid de sodiu 10% pînă la reacţie neutră. Soluţia se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Din cloroform se precipită tioamida cu eter de petrol. Se obţin 2,76 g produs pur cu T.t.=178°C, Rd % = 95.

Concluzii

Dintre cele două metode folosite în sinteza tioamidelor cea mai accesibilă şi cu randamente foarte bune pare să fie reacţia amidelor cu pentasulfură de fosfor în mediu de dioxan anhidru.

Obţinerea tioamidelor prin tioliza nitrililor în mediu acid conduce la randamente foarte bune; are însă dezavantajul folosirii unei etape de sinteză în plus, obţinerea nitrilului.

Bibliografie

1. BAVIN, E. M., DRAIN, D. J., SEILER, M., SEYMOUR, D. E., J. Pharm. Pharmacol., **4**, 1952, p. 844.
2. ROGERS, E. F., LEANZA, W. J., BECKER, H. J., MATZUK, A. R., O' NEILL, R. C., BASSO, A. J., STEIN, G. A., SOLOTOROVSKY, M, GREGORY, F. I., PFISTER, K., Science, **116**, 1952, p. 255.
3. GARDNER, T. S., WENIS, E., LEE, J., J. Org. Chem., **19**, 1954, p. 753.
4. MELTZER, R. I., LEWIS, A. D., KING, J. A., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 4062.
5. WEUFFEN, W., WAGNER, G., SINGER, D., HELLMUTH, L., Pharmazie, **21**, 1966 p. 477.
6. WEUFFEN, W., WAGNER, G., SINGER, D., PATERMANN, M., Pharmazie, **21**, 1966, p. 613.
7. HURD, R. N., De La MATER, G., Chem. Rew., **61**, 1961, p. 45.
8. HOFMANN, A. W., Ber dtsch Chem. Ges. **11**, 1878, p. 340.
9. KLINGSBERG, E., PAPA, D., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4988.
10. POITE, M., METZGER, J., Bull. Soc. Chim. France, 1962 p. 2078.
11. WALTER, W., BODE, K. D., Angew Chem. (Internat. Ed.) **5**, 1966, p. 447.
12. VERNIN, G., METZGER, J., Bull. Soc. Chim. France, 1969, p. 4014.
13. ROUSSEL, G., BABADJAMIAN, A., CHANON, M., METZGER, J., Bull. Soc. Chim. France, 1971, p. 1087.
14. VOSS, J., WALTER, W., Liebigs Ann. Chim. 716, 1968 p. 209.
15. LONG, A. G., TULLEY, A., J. Chem. Soc., 1, 964, p. 1190.
16. FAIRFULL, A.E.S., LOWE, J. L., PEAK, D. A., J. Chem. Soc., 1952, p. 742.
17. TAYLOR, E. C., ZOLTEWICZ, Y. A., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2656.
18. WALTER, W., KUBERSKY, H. P., Liebigs Ann. Chem. 694, 1956, p. 56.
19. KAKIMOTO, S. H., SEYDAL, J., WUMPE, E., Arzneim, Forch., **12**, 1962, p. 127
20. JENSEN, K. A., NIELSON, P. H., Acta Chem. Scand., **20**, 1966, p. 597
21. PERSON, B., SANDSTRÖM, J., Acta Chem. Scand., **18**, 1964, p. 1059
22. BERG, V., SANDSTRÖM, J., Acta Chem. Scand., **26**, 1966, p. 689
23. SANDSTRÖM, J., UPPSTRÖM, B., Acta Chem. Scand. **19**, 1965, p 3432
24. STOJNAC, N., TRINAJSTIC, N., Monatsh., **98**, 1967 p. 143
25. CHAPMAN, O. L., KING, R. W., WELSTEAD, W. J., MURPAY, T. J., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 4868
26. WALTER, W., KUBERSKY, P., SCHAUMANN, E., REUBKE, J., Liebigs Ann. Chem. **719**, 1968, p. 210
27. MOSCVICEV, IU. A., ŞAPIRO, In E., CRIVCOVA, G. G., RUBLEVA, I. M., SITOVA, I. V., KOZLOVA, O. S., MIRONOV, C. S., Zhur. Obschei Khim., **47**, 1977, p. 2028
28. MAVRODIN, A., ZOTTA, V., STOENESCU, M. V., OŢELEANU, D., Pharm. Zentralhalle, **9**, 1956, p. 353
29. ASHLEY, J. N., BARLER, H. J., EWINS, A. J., SELF, A. D.H., J Chem. Soc.1942, p. 103.

Intrat în redacţie: 16. XII. 1980

* * *

recenzie

* * * Steady-state Flow-sheeting of Chemical Plants. **Elaborarea schemelor tehnologice ale instalaţiilor chimice.** Editor P. Benedek Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1980, 405 pag.

Cartea, elaborată de un colectiv de specialişti de mare prestigiu din R. P. Ungară (G. Almásy, P. Benedek, M. Farkas, I. Pallai, F. Simon, P. Szepesváry şi T. Sztano) tratează descrierea unui sistem de programe de simulare a instalaţiilor chimice denumit SIMUL.

Cartea cuprinde unsprezece capitole care îl conduc pe cititor treptat în problemele elaborării şi utilizării sistemului SIMUL. Primele capitole descriu principiile fundamentale ale sistemului, scopul sistemului şi modul de tratare a fluxurilor de materiale, utilajelor şi schemelor operaţiilor complexe.

Proprietăţile fizice şi chimice ale fluxurilor se determină pe baza datelor disponibile într-o matrice care conţine 214 componenţi chimici şi 40 de date pentru fiecare component. Sînt prezentate procedurile pentru calculul principalelor proprietăţi fizico-chimice ale amestecurilor de componenţi (căldura de vaporizare, densitate, viscozitatea, conductivitatea termică, entalpia, căldura specifică, echilibrul lichid-vapori, căldura de reacţie etc). Simularea performanţelor utilajelor se face cu ajutorul unor module de calcul. Sînt descrise modelele pentru căderea de presiune şi variaţia de temperatură într-o conductă, împărţirea unui flux omogen, amestecarea fluxurilor omogene, separarea amestecurilor, transferul termic, distilarea amestecurilor, comprimarea gazelor, transformarea chimică, absorbţia combinată cu reacţia chimică, adsorbţia şi desorbţia gazelor etc.

În legătură cu tratarea schemelor operaţiilor complexe se descriu modurile de rezolvare a sistemelor de ecuaţii neliniare, optimizarea parametrilor, organizarea programării, dinamice, intreruperea calculului, schimbarea secvenţei de calcul şi varierea datelor sistemului.

Ultimele capitole se referă la planificarea şi programarea calculelor, terminologia folosită în programul de simulare a procesului, calculul fluxurilor de informaţii recirculate, optimizarea instalaţiilor pe baza criteriilor tehnico-economice, descrierea programului de organizare a operaţiilor de simulare şi stadiul actual al problemei simulării instalaţiilor chimice. În aceste capitole sînt descrise simularea sistemelor complexe constînd din împărţirea schemei şi tăierea reciclurilor, metodele de optimizare şi proiectarea instalaţiilor cu ajutorul calculatorului (identificarea schemei, bilanţurile de materiale şi de energie termică şi selectarea utilajelor).

Lucrarea nu tratează descrierea altor sisteme de programe de simulare.

Din lucrare rezultă că sistemul de programe SIMUL prezintă avantajele sistemelor moderne de simulare cunoscute şi anume:

— permite calculul proprietăţilor fizico-chimice ale componenţilor fluxurilor de materiale şi ale amestecurilor de componenţi cu ajutorul unui pachet de programe;

— utilizarea sistemului nu este condiţionată de natura şi dimensiunile utilajelor şi de structura schemei tehnologice;

— nu implică experienţă în programare din partea utilizatorului;

— permite să fie utilizat automat sau interactiv;

— permite optimizarea schemelor cu metode de căutare directă a optimului.

Cartea cuprinde 111 indicaţii bibliografice care se referă la lucrări utilizate în mod curent în probleme de simulare. Limbajul folosit în programare este ALGOL.

În ansamblu prezentarea materialului este bine organizată, expunerea problemelor este clară, iar numărul mare de exemple de calcul şi reprezentări grafice fac ca lucrarea să fie accesibilă unui mare număr de cititori.

Cartea este utilă inginerilor şi matematicienilor din institutele de cercetare şi proiectare tehnologică şi din centrele de calcul ale industriei chimice precum şi studenţilor din domeniul ingineriei chimice.

L. BADEA

MARIANA CIUREANU
CORNELIA CERCASOV
FELICIA CORNEA
MIHAI CONTINEANU

Spectre de rezonanţă magnetică nucleară în seria tioaciloilpiperididelor şi tioaciloilmorfolidelor

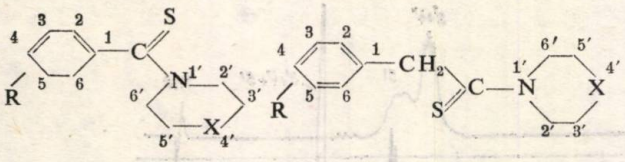
C. Z. 547.867.4: 543.062

Se studiază influenţa structurii moleculare şi a efectelor mediului asupra spectrelor de rezonanţă magnetică a unor clase de tiopiperidine şi tiomorfoline. Rezonanţa protonilor α NCH_2 din inelul saturat este dată pentru 35 de compuşi; rezultatele sînt discutate în lumina efectelor de substituent.

The influence of the molecular structure and medium effects on the nuclear magnetic resonance spectra of several classes of thiopiperidides and thiomorpholides is investigated. The resonances of the α NCH_2 protons of the saturated ring are given for 35 compounds; the results are discussed in terms of substituent effects, magnetic anisotropy of the thioamide group, solvent and complexation effects.

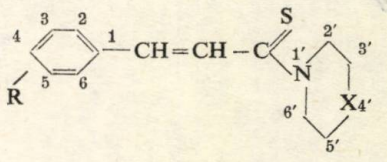
Изучено влияние молекулярной структуры и эффектов среды на спектры ЯМР некоторых классов тиопиперидидов и тиоморфомидов. Приводятся данные по резонансу протонов αNCH_2, насыщенных колец для 35 соединений; дискутируется результаты с учетом эффекта заместителей, магнитной анизотропии тиоамидных групп, растворителя и эффекта комплексообразования.

Lucrarea îşi propune o prezentare sistematică a influenţei factorilor structurali şi de mediu asupra spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară protonică în seria tioaciloilmorfolidelor şi tioaciloilpiperididelor. Au fost studiate spectrele următorilor compuşi:



X = CH_2 (1)	X = O (2)	X = CH_2 (3)	X = O (4)
1a R = 4-NO_2	2a R = 4-NO_2	3a R = 4-Br	4a R = 3-NO_2
1b R = 3-NO_2	2b R = 3-NO_2	3b R = 4-Cl	4b R = 4-Br
1c R = 4-Cl	2c R = H	3c R = H	4c R = 4-Cl
1d R = H	2d R = 4-$CH_3C(O)NH$	3d R = 4-CH_3	4d R = H
1e R = 4-$CH_3C(O)NH_3$	2e R = 4-OCH_3		4e R = 4-CH_3
1f R = 4-OCH_3			
1g R = 2-OCH_3			
1h R = 4-OH			
1i R = 2-OH			
1j R = 4-$N(CH_3)_2$			

Dr. chim. MARIANA CIUREANU, dr. chim. CORNELIA CERCASOV, prof. dr. chim. FELICIA CORNEA şi dr. chim. MIHAI CONTINEANU, Institutul politehnic, Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.



X = CH_2 (5)	X = O (6)
5a R = 3-NO_2	6a R = 3-NO_2
5b R = 4-Cl	6b R = 2-Cl
5c R = H	6c R = Ч
5d R = 4-$CH_3C(O)NH$	6d R = 4—$CH_3C(O)NH$
5e R = 4-OCH_3	6e R = 4-OCH_3
5f R = 3,4-dioximetilen	

Pentru o parte din aceşti compuşi, spectrele de rezonanţă magnetică nucleară au fost prezentate ocazional [1—9] fără însă a se face o investigare sistematică a influenţei factorilor electronici, sterici şi de mediu asupra poziţiei semnalelor de rezonanţă. De aceea în cele ce urmează, au fost sintetizate datele obţinute în cazul a 35 de tioamide terţiare, diferind fie prin natura ciclului saturat (piperididă sau morfolidă), fie prin natura radicalului aromatic ataşat grupării tioamidă; spectrele compuşilor din clasele 1, 3 şi 5 au fost înregistrate într-un solvent aromatic (ortodiclorbenzenul (ODCB)), precum şi în bromoform şi deuterocloroform, pentru a urmări influenţa solventului asupra spectrului de rezonanţă magnetică nucleară.

Partea experimentală

Compușii studiați au fost sintetizați folosind metoda Willgerodt-Kindler, așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [10].

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară au fost înregistrate folosind spectrometrele Tesla BS487C, operînd la 80 MHz și Varian, operînd la 100 MHz. Se estimează că precizia determinării deplasărilor chimice este de $\pm 0{,}01$ p.p.m. în ambele cazuri. Pentru o serie de compuși concentrația soluțiilor studiate a fost menținută, pe cît posibil, constantă. S-a observat totuși că valorile deplasărilor chimice nu depind de concentrație.

Spectrele au fost înregistrate folosind tetrametilsilan (TMS) ca standard intern*.

Așa cum se poate observa din exemplul prezentat în figura 1, pentru compușii din clasa tiobenzoilpiperididelor (1) spectrul R.M.N. prezintă rezonanțe în 3 domenii:

a) unul sau mai multe semnale în domeniul $\delta = 6{,}5 - 8{,}5$ p.p.m., datorate protonilor ciclului aromatic, cu poziții variind cu natura substituentului;

b) două semnale atribuite protonilor αNCH_2: *sin* ($\delta = 4{,}1 - 4{,}4$ p.p.m.) și *anti* ($\delta = 3.1 - 3.6$ p.p.m.).

Atribuirea celor două rezonanțe protonilor *sin* (2′) și *anti* (6′) a fost făcută folosind experimente de dublă rezonanță și ^{13}C R.M.N. [3]. Datele prezentate în această lucrare (pct. 2.5) privind deplasările inegale ale celor două semnale în solvenți aromatici, susțin această atribuire.

Existența de semnale izolate pentru protonii *sin* și *anti* arată că la temperatura camerei rotația în jurul legăturii C—N este înghețată. Dependența formei acestor semnale de temperatură și unirea lor la temperatura de coalescență a fost folosită pentru determinarea barierei de potențial la rotația în jurul legăturii C—N [8, 9]. Rotația în jurul legăturii C—N e liberă doar la compușii 1i, 1j la temperatura camerei. Ambele semnale apar cu structura de triplet, datorită cuplajului cu protonii βNCH_2. Constanta de cuplaj este $J = 5$ Hz (la 80 MHz). Datorită inversiei rapide a ciclului saturat, protonii geminali sînt echivalenți; excepția o constituie derivații *o*-substituiți, pentru care, la temperaturi scăzute, s-a evidențiat neechivalența protonilor geminali [4, 11].

c) două semnale în domeniul $\delta \sim 1{,}5 - 1{,}8$ p.p.m. atribuite unei suprapuneri a rezonanțelor protonilor 3′ și 5′ cu cea a protonilor 4′. Un spectru tipic pentru compușii clasei 1 este prezentat în figura 1 (compusul 1d).

Pentru compușii din clasele feniltioacetilpiperididei (3) și cinamtiopiperididei (5) alura generală a spectrului se păstrează, diferind prin apariția în plus a unui semnal intens la $\delta = 4{,}28$ p.p.m. datorită grupării CH_2, în cazul celei dintîi, și respectiv, a semnalelor caracteristice grupării vinil-*trans*-substituite în cazul celei de a doua (domeniul $\delta = 7 - 8$ p.p.m., deci suprapuse peste rezonanțele ciclului fenilic). Figura 1 prezintă două spectre tipice pentru compușii aparținînd celor două clase.

În cazul derivaților morfolidici, alura generală a spectrului se modifică: protonii 3′ și 5′ sînt puternic dezecranați de către atomul de oxigen învecinat; ca atare, semnalele lor de rezonanță se deplasează cu circa 2 p.p.m. spre cîmpuri joase, suprapunîndu-se sau intercalîndu-se cu cele ale protonilor 2′ și 6′.

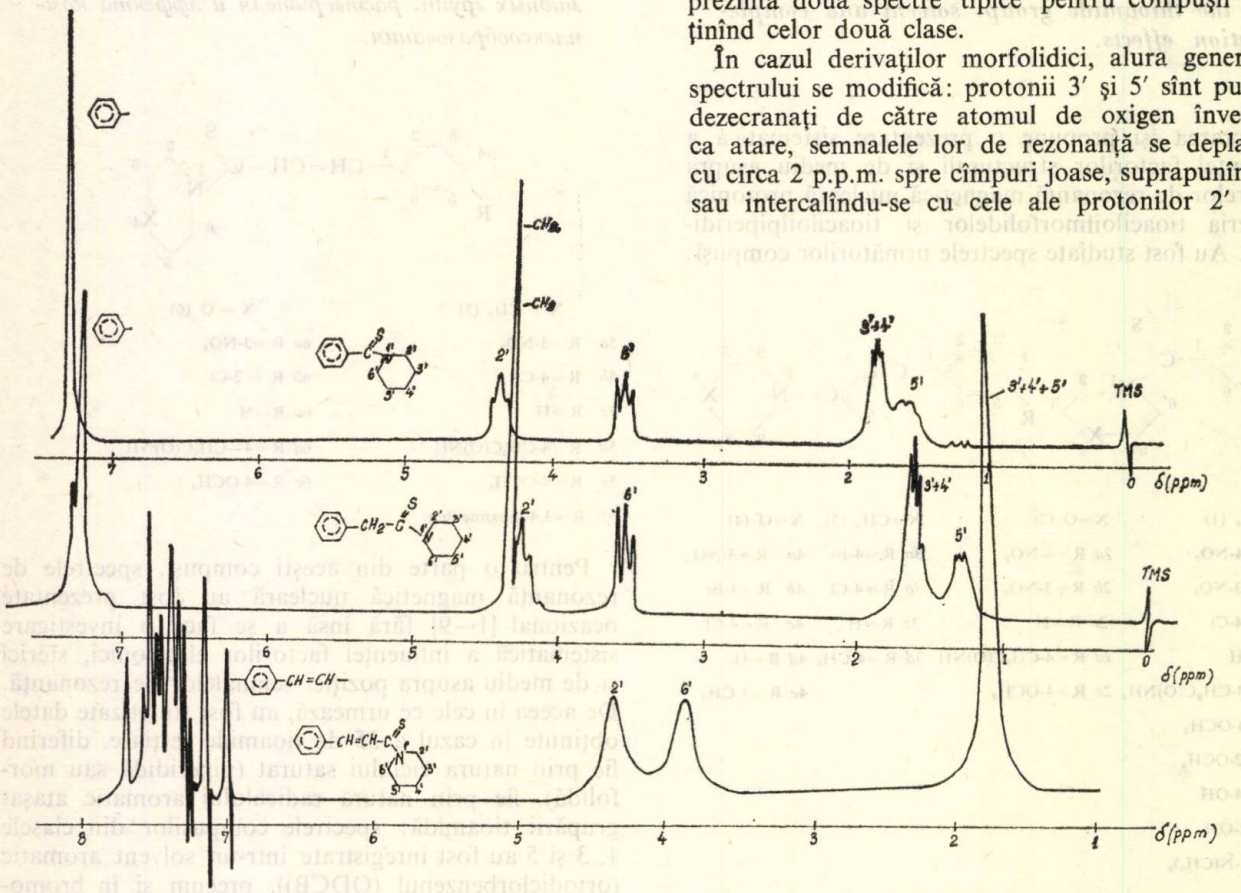


Fig. 1. Exemple tipice de spectre RMN ale unor compuși din clasele 1, 3, 5 (în $CDCl_3$ la temperatura camerei):
a) tiobenzoilpiperidida; *b*) feniltioacetpiperidida; *c*) cinamtiopiperidida.

* Dr. A. O. Fulea a efectuat înregistrarea unora dintre spectrele care fac obiectul prezentei discuții.

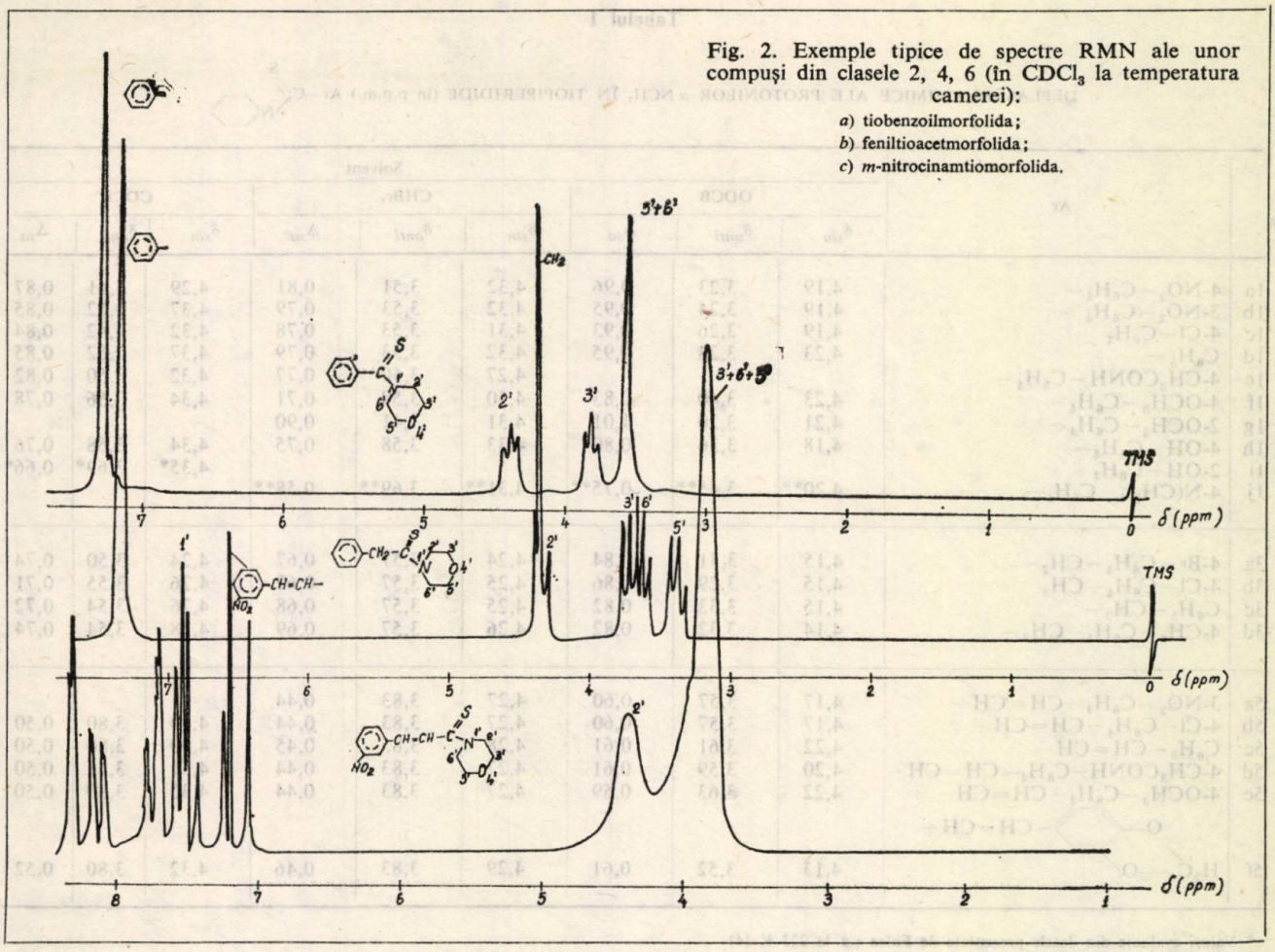


Fig. 2. Exemple tipice de spectre RMN ale unor compuşi din clasele 2, 4, 6 (în $CDCl_3$ la temperatura camerei):
a) tiobenzoilmorfolida;
b) feniltioacetmorfolida;
c) *m*-nitrocinamtiomorfolida.

În cazul unor derivaţi ai cinamtiomorfolidei (compusul 6d) se observă, la temperaturi joase, în spectru evidenţe ale existenţei unei izomerii s-*cis* — s-*trans*, datorită rotaţiei împiedicate în jurul legăturii C—C(S) [2].

Spectre tipice pentru compuşi ai claselor 2, 4, 6 sînt prezentate în figura 2.

Un interes deosebit pentru scopul propus de prezenta lucrare îl prezintă protonii αNCH_2, aflaţi mai aproape de gruparea C=S şi de substituentul aromatic şi deci, mai sensibili la factorii electronici şi sterici. De aceea, în capitolul care urmează autorii se vor opri preferenţial asupra semnalelor acestor protoni.

Valorile deplasărilor chimice ale protonilor αNCH_2 pentru cele 6 clase de compuşi studiate sînt prezentate în tabelele 1, 2.

2. Discuţii

2.1. *Comparaţie cu amidele terţiare înrudite*

Un prim aspect de interes îl constituie compararea spectrelor compuşilor studiaţi cu cele ale amidelor înrudite, pentru a urmări efectul înlocuirii oxigenului prin sulf; din păcate, o astfel de comparaţie este dificil de realizat, din cauza lipsei de date asupra derivaţilor corespunzători ai piperididei şi morfolidei. De aceea, în cele ce urmează se va prezenta o comparaţie a derivaţilor tiopiperididici cu compuşi analogi din seria N,N-dimetilarilamidelor [13] (tabelul 3).

Din tabelul 3 se observă că înlocuirea grupării C=O cu gruparea C=S are drept consecinţă o puternică deplasare spre cîmpuri joase a protonilor $\alpha N-CH_2$. Această observaţie se poate atribui anizotropiei mult mai ridicate a grupării tioamidă comparativ cu gruparea amidă [13]. Acest lucru va face ca protonii *sin* şi *anti* ai tiamidelor terţiare să fie puternic dezecranaţi comparativ cu ai amidelor înrudite [12]. După cum era de aşteptat, acest efect se manifestă preponderent în cazul protonilor *sin*, mai apropiaţi de gruparea C=S. Ca atare, semnalul acestora va fi mai puternic deplasat, spre cîmpuri joase făcînd ca diferenţa deplasărilor chimice între protonii *sin* şi *anti* în absenţa schimbului, Δ_{sa}, să fie considerabil mai mare pentru tioamide decît pentru amidele corespunzătoare.

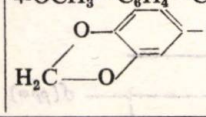
2.2. *Efectul naturii radicalului aril*

O comparaţie a datelor prezentate pentru compuşii unor serii diferind prin natura radicalului aril relevă diferenţe sistematice în mărimea deplasării Δ_{sa}. Se poate observa că Δ_{sa} scade în ordinea: tiobenzoilpiperidide > feniltioacetilpiperidide > cinamtiopiperidide. tiobenzoilmorfolide > feniltioacetilmorfolide > cinamtiomorfolide.

Se poate observa că modificările semnalate apar îndeosebi pe seama faptului că la schimbarea radicalului aril în ordinea fenil → benzil → stiril au loc deplasări spre cîmpuri joase ale semnalului protonilor

Tabelul 1

DEPLASĂRI CHIMICE ALE PROTONILOR α NCH_2 ÎN TIOPIPERIDIDE (în p.p.m.) Ar—C(=S)—N

	Ar	Solvent								
		ODCB			$CHBr_3$			$CDCl_3$		
		δ_{sin}	δ_{anti}	Δ_{sa}	δ_{sin}	δ_{anti}	Δ_{sa}	δ_{sin}	δ_{anti}	Δ_{sa}
1a	4-$NO_2-C_6H_4-$	4,19	3,23	0,96	4,32	3,51	0,81	4,29	3,41	0,87
1b	3-$NO_2-C_6H_4-$	4,19	3,24	0,95	4,32	3,53	0,79	4,37	3,52	0,85
1c	4-$Cl-C_6H_4$	4,19	3,26	0,93	4,31	3,53	0,78	4,32	3,42	0,84
1d	C_6H_5-	4,23	3,28	0,95	4,32	3,53	0,79	4,37	3,52	0,85
1e	4-$CH_3CONH-C_6H_4-$				4,27	3,50	0,77	4,32	3,50	0,82
1f	4-$OCH_3-C_6H_4-$	4,23	3,40	0,83	4,30	3,59	0,71	4,34	3,56	0,78
1g	2-$OCH_3-C_6H_4-$	4,21	3,20	1,01	4,31	3,41	0,90			
1h	4-$OH-C_6H_4-$	4,18	3,36	0,80	4,33	3,58	0,75	4,34	3,58	0,76
1i	2-$OH-C_6H_4-$							4,35*	3,69*	0,66*
1j	4-$N(CH_3)_2-C_6H_4-$	4,20**	3,45**	0,75**	4,31**	3,69**	0,58**			
3a	4-$Br-C_6H_4-CH_2-$	4,15	3,31	0,84	4,24	3,57	0,67	4,24	3,50	0,74
3b	4-$Cl-C_6H_4-CH_2$	4,15	3,29	0,86	4,25	3,57	0,67	4,26	3,55	0,71
3c	$C_6H_5-CH_2-$	4,15	3,33	0,82	4,25	3,57	0,68	4,26	3,54	0,72
3d	4-$CH_3-C_6H_4-CH_2-$	4,14	3,32	0,82	4,26	3,57	0,69	4,28	3,54	0,74
5a	3-$NO_2-C_6H_4-CH=CH-$	4,17	3,57	0,60	4,27	3,83	0,44	—	—	—
5b	4-$Cl-C_6H_4-CH=CH-$	4,17	3,57	0,60	4,27	3,83	0,44	4,30	3,80	0,50
5c	$C_6H_5-CH=CH-$	4,22	3,61	0,61	4,28	3,85	0,45	4,30	3,80	0,50
5d	4-$CH_3CONH-C_6H_4-CH=CH-$	4,20	3,59	0,61	4,27	3,83	0,44	4,31	3,81	0,50
5e	4-$OCH_3-C_6H_4-CH=CH-$	4,22	3,63	0,59	4,27	3,83	0,44	4,30	3,80	0,50
5f		4,13	3,52	0,61	4,29	3,83	0,46	4,32	3,80	0,52

* Valori evaluate din datele prezentate de Fulea ş.a. la 223 K [4]
** Valori obţinute la 263 K

Tabelul 2

DEPLASĂRI CHIMICE * ALE PROTONILOR α NCH_2 ÎN TIOMORFOLIDE

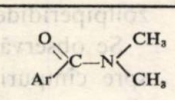
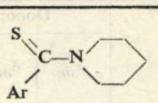
(p.p.m.) Ar—CS—N(CH₂CH₂)O

	Ar	δ_{sin}	δ_{anti}	Δ_{sa}
2a	4-$NO_2-C_6H_4$	4,24	3,58	0,84
2b	3-$NO_2-C_6H_4$	4,44	4,63	0,79
2c	C_6H_5-	4,46	3,66	0,80
2d	4-$CH_3CONH-C_6H_4-$	4,40	3,56	0,78
2e	4-$OCH_3-C_6H_4-$	4,32	3,64	0,68
4a	3-$NO_2-C_6H_4-CH_2-$	4,35	3,70	0,65
4b	4-$Br-C_6H_4-CH_2-$	4,32	3,62	0,70
4c	4-$Cl-C_6H_4-CH_2-$	4,30	3,60	0,70
4d	$C_6H_5-CH_2-$	4,33	3,62	0,71
4e	4-$CH_3-C_6H_4-CH_2$	4,32	3,60	0,72
6a	3-$NO_2-C_6H_4-CH=CH-$	4,38	3,95	0,43
6b	2-$Cl-C_6H_4-CH=CH-$	4,38*	4,05*	0,33*
6c	$C_6H_5-CH=CH-$	4,24*	3,92*	0,32*
6d	4-$CH_3CONH-C_6H_4-CH=CH-$	4,20*	3,90*	0,30*
6e	4-$OCH_3-C_6H_4-CH=CH-$	4,49	3,99	0,50

* Spectrele au fost înregistrate în $CDCl_3$ cu excepţia celor notate prin * care au fost obţinute la DMSO d6. Pentru compusul 6e datele prezentate în tabel se referă la conformerul *s-cis* (preponderent la temperaturi joase) la 223 K [2]

Tabelul 3

COMPARAȚIE A SPECTRELOR RMN ÎN $CDCl_3$ ALE UNOR TIOBENZOIL- ȘI TIOCINAMOILPIPERIDIDE CU CELE ALE UNOR AMIDE TERȚIARE ÎNRUDITE (în p.p.m.)

Ar						
	δ_a^*	δ_s^*	Δ_{sa}^*	δ_a	δ_s	Δ_{sa}
p-$NO_2-C_6H_4-$	3,016	3,177	0,161	3,41	4,29	0,87
C_6H_5-	3,009	3,140	0,131	3,52	4,37	0,85
p-$OCH_3-C_6H_4-$	3,049	3,111	0,062	3,56	4,34	0,78
p-$Cl-C_6H_4-CH=CH-$	3,209	3,096	0,113	3,80	4,30	0,50
$C_6H_5-CH=CH-$	3,200	3,090	0,110	3,80	4,30	0,50
p-$OCH_3-C_6H_4-CH=CH-$	3,195	3,085	0,110	3,80	4,30	0,50

* Date prezentate de Spaargaren ș.a. [12]

anti, în timp ce cel al protonilor *sin* rămîne practic neschimbat. Explicația acestor modificări ar fi următoarea: pentru tiobenzoilpiperidide, datorită împiedicărilor sterice între protonii 6 și 6′, unghiul făcut de planul aromatic cu planul grupării tiocarbonil (Θ) este suficient de ridicat (circa 40° [14]). Ca atare, protonii 2′ și 6′ se vor găsi în zonele din afara planului ciclului aromatic și vor suferi o ecranare apreciabilă din partea curentului de inel; acest efect va fi resimțit preferențial de protonii *anti*, situați mai aproape de centrul inelului. La trecerea de la substituentul fenil la benzil și apoi la stiril, distanța dintre inelul aromatic și ciclul saturat crește, iar unghiul Θ scade (datorită micșorării împiedicărilor sterice); în consecință, ecranarea datorită curentului de inel va scădea, iar semnalul protonilor *anti* se va deplasa spre cîmpuri joase. În plus, în cazul cinamtiopiperididelor, protonii *anti* vor suferi probabil și o dezecranare datorită dublei legături, care este aproape coplanară (circa 15°) cu gruparea tioamidă.

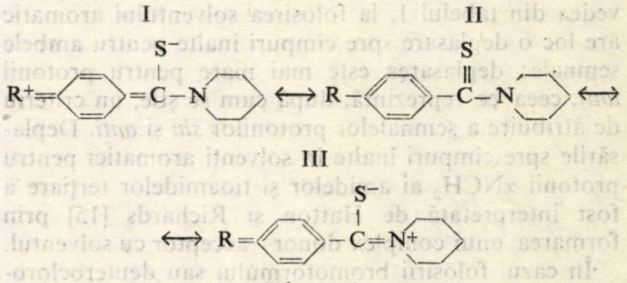
Modificări analoage ale spectrului la schimbarea substituentului aril au fost observate și în cazul tioaciloilmorfolidelor, așa cum se poate observa din tabelul 2.

2.3. *Influența substituentului în ciclul aromatic*

Așa cum se poate observa din tabelul 1, în seria tiobenzoilpiperididelor se constată o ușoară deplasare spre cîmpuri joase a semnalului protonilor *anti*, odată cu creșterea caracterului respingător de electroni al substituentului în ciclul aromatic. Astfel, se observă că, pentru derivații para-substituiți, deplasarea chimică a protonilor *anti* variază cu natura substituentului în ordinea:

$$4\text{-}N(CH_3)_2 > 4\text{-}OCH_3 > 4\text{-}OH > H > 4\text{-}Cl > 4\text{-}NO_2$$

Explicația acestei observații ar fi următoarea: creșterea caracterului respingător de electroni al substituentului *R* are drept consecință o creștere a contribuției formei rezonante I, în detrimentul structurii III din schema I. Ca atare, va avea loc o scădere a ordinului de dublă legătură C—N și o creștere a ordinului legăturii C—C. Această din urmă modificare va determina o micșorare a unghiului diedru Θ între planul ciclului aromatic și cel al grupării tioamidă, producînd prin aceasta o scădere a ecranării protonilor *anti* de către curentul de inel. O dovadă în favoarea acestei interpretări o constituie faptul că în cazul derivatului orto-metoxi, la care împiedicarea sterică determină o creștere a lui Θ, semnalul protonilor *anti* este deplasat spre cîmpuri înalte comparativ cu cel al para-derivatului corespunzător. Dimpotrivă, în derivatul orto-hidroxi, la care unghiul Θ este micșorat datorită existenței unei punți de hidrogen între substituent și atomul de sulf, semnalul protonilor *anti* este deplasat spre cîmpuri joase față de cel al derivatului para-hidroxi.



Schema 1

Modificări analoage cu cele discutate în seria tiobenzoil-piperididelor au fost observate și în cazul tiobenzoilmorfolidelor (tabelul 2).

În clasele 3—6 nu s-au observat efecte ale substituentului în ciclu. Probabil că aceasta se datorește faptului că transmiterea efectelor de substituent scade odată cu creșterea distanței între ciclul aromatic și gruparea tioamidă [9].

2.4. *Influența ciclului saturat*

O comparație a datelor prezentate în tabelul 1 și 2 arată că semnalele protonilor αNCH_2 apar la cîmpuri ceva mai joase în derivații morfolidici față de cei piperididici analogi. Deplasarea este în general mică

Aceste modificări sînt în acord cu observații comunicate anterior, privind scăderea barierelor de potențial la rotația împiedicată în jurul legăturii C—N [8].

Tabelul 4

DEPLASĂRI CHIMICE ALE PROTONILOR αNCH_2 ÎN COMPLECȘI AI TIOBENZOILPIPERIDIDELOR CU IODUL* [17]

Donor	Donor liber			Complex		
	δ_{sin}	δ_{anti}	Δ_{sa}	δ^c_{sin}	δ^c_{anti}	Δ^c_{sa}
1a	4,32	3,51	0,81	4,30	3,59	0,71
1d	4,32	3,53	0,79	4,24	3,66	0,56
1f	4,30	3,59	0,71	4,25	3,75	0,50

* (Valori exprimate în p.p.m. față de TMS ca standard intern)

(uneori sub 0,1 p.p.m.) dar apare sistematic la aproape toți compușii studiați; ea trebuie atribuită prezenței atomului de oxigen în poziția γ, al cărui efect inductiv se transmite prin intermediul scheletului σ celorlalți atomi ai ciclului saturat. Mărimea deplasării este, așa cum era de așteptat, aproximativ egală pentru protonii *sin* și *anti*, astfel că diferența Δ_{sa} are valori apropiate de cea găsită în cazul tiopiperididelor analoage; o excepție o constituie compușii din clasa cinamtiomorfolidelor, pentru care mărimea Δ_{sa} este inferioară celei observate în cazul analogilor piperidinici.

2.5. *Influența solventului*

Spectrele compușilor din seriile 1 și 3 au fost înregistrate atît într-un solvent aromatic (ortodiclorbenzenul), cît și în doi solvenți capabili să formeze punți de hidrogen (deuterocloroformul și bromoformul), pentru a se urmări efectul solventului asupra poziției semnalelor, de rezonanță. Așa cum se poate vedea din tabelul 1, la folosirea solventului aromatic are loc o deplasare spre cîmpuri înalte pentru ambele semnale; deplasarea este mai mare pentru protonii *anti*, ceea ce reprezintă, după cum se știe, un criteriu de atribuire a semnalelor protonilor *sin* și *anti*. Deplasările spre cîmpuri înalte în solvenți aromatici pentru protonii αNCH_2 ai amidelor și tioamidelor terțiare a fost interpretată de Hatton și Richards [15] prin formarea unui complex donor—acceptor cu solventul.

În cazul folosirii bromoformului sau deuterocloroformului, are loc formarea unei legături de hidrogen la atomul de sulf*. Lipsa unor date în solvenți inerți (datorită slabei solubilități a compușilor studiați) ne-a împiedicat să urmărim sistematic efectul acestei punți.

2.6. *Efectul formării de complecși moleculari cu iodul*

Într-o lucrare anterioară [17] s-a arătat că formarea de complecși moleculari cu iodul produce deplasări sensibile ale semnalelor de rezonanță ale protonilor αNCH_2. Tabelul 4 prezintă comparativ valorile deplasărilor chimice în bromoform pentru protonii *sin* și *anti* αNCH_2 în derivați 4-substituiți ai tiobenzoilpiperididei (1*a*, 1*d* și 1*f*) liberi și complexați*.

Se observă că prin complexare are loc o deplasare spre cîmpuri joase a semnalului protonilor *anti*, în timp ce semnalul protonilor *sin* rămîne aproape neschimbat. Ca atare, complexarea produce o micșorare a deplasării Δ_{sa}. Mărimea acestei deplasări variază cu natura substituentului în ciclul aromatic al donorului, după cum urmează:

$$(\Delta^c_{sa})_{OCH_3} < (\Delta^c_{sa})_H < (\Delta^c_{sa})_{NO_2}$$

Explicația dată modificărilor observate prin complexare ar fi următoarea [17]: formarea complexului are loc la atomul de sulf, producînd o creștere a ponderii structurii rezonante III din schema 1; ca atare, are loc o scădere a anizotropiei grupării tiocarbonil, care se manifestă printr-o ecranare a protonilor αNCH_2, resimțită preferențial de protonii *sin*, mai apropiați de aceasta. Concomitent, are loc și o dezecranare datorită scăderii densității electronice pe atomul de azot; acest efect este resimțit în egală măsură de protonii *sin* și *anti*. Rezultanta celor două efecte va fi deci o deplasare spre cîmpuri joase a semnalului protonilor *anti* și deplasări foarte mici spre cîmpuri înalte sau joase (după cum preponderent este primul sau al doilea efect) pentru semnalul protonilor *sin*.

* Această idee este confirmată de rezultatele obținute pentru barierele de potențial la rotația în jurul legăturii C—N pentru care s-au obținut valori mai ridicate în bromoform decît în ortodiclorbenzen [16].

* Datele prezentate pentru complecși au fost obținute folosind un exces de iod, astfel că întreaga cantitate de tioamidă a fost complexată. Valorile prezentate reprezintă deci deplasările chimice ale complexului pur.

Bibliografie

1. FULEA-CERCASOV, C. teză de doctorat, București, 1975
2. FULEA, A. O, și KRUEGER, P. J. J. Molecular Struct., 36, 1977, p. 253.
3. PICCINNI-LEOPARDI, C., FABRE, O., ZIMMERMANN, D., REISSE, J., CORNEA, F. și FULEA-CERCASOV, C., Org. Magn. Reson., 8, 1976, p. 536.
4. KRUEGER, P. J., FULEA, A. O., FULEA-CERCASOV, C. și CORNEA, F., Spectry. Letters, 8, 1975, p. 141
5. FULEA, A. O. și KRUEGER, P. J., Chem. Phys. Letters, 35, 1975, p. 479.
6. KRUEGER, P. J. și FULEA, A. O., Tetrahedron 31, 1975, p. 1813.
7. FULEA, A. O., Rev. Roum. Chim., 24, 1979, p. 1265.
8. PICCINI-LEOPARDI, C., FABRE, O., ZIMMERMANN, D., REISSE, J, CORNEA, F. și FULEA-CERCASOV., C., Can. J. Chem., 55, 1977, p. 2649.
9. CIUREANU, M., CORNEA, F., CERCASOV, C. și CONTINEANU, M. Org. Magn. Reson. 15, nr. 2, 1981, p. 148
10. CORNEA, F., CERCASOV, C. și CIUREANU, M., Spectrochim Acta, 36A, 1980, p. 775.
11. FULEA, A. O. și KRUEGER, P. J., Tetrahedron Letters, 36, 1975, p. 3 135.
12. SPAARGAREN, K., KORVER, P. K., van der HAAK, P. J. și DE BOER, TH. J., Org. Magn. Resonance 3, 1971, p. 615.
13. STEWART, W. E., și SIDDAL, T. H. III, Chem. Rev., 70, 1970, p. 517.
14. SANDSTRÖM J., Acta Chem. Scand, 16, 1962, p. 1616.
15. HATTON, J. V. și RICHARDS, R. E., Mol. Phys. 3, 1960, p. 253.
16. CIUREANU, M., CERCASOV, C., CORNEA F. și CONTINEANU, M., rezultate nepublicate.
17. CIUREANU, M., CERCASOV, C., CORNEA, F. și CONTINEANU M. Rev. Roumaine chim., 26, 1981 p. 659

Intrat în redacție: 14. VI. 1980

* * *

GHEORGHE MARCU
GHEORGHE POP
CRISTINA NAȘCU
ILEANA POP

Metode de obținere a acidului azotic, acidului clorhidric și amoniacului de înaltă puritate

C.Z. 543–41 : 546. 7 –323 : 546.131 : 546.171.1

Lucrarea prezintă în rezumat principalele metode de obținere a acidului azotic, a acidului clorhidric și a amoniacului de înaltă puritate, folosiți atît ca reactivi pentru prepararea unei întregi game de substanțe de înaltă puritate, cît și la fabricarea semiconductorilor și a dispozitivelor electronice. Se indică de asemenea conținutul de impurități metalice în reactivii astfel purificați (10^{-5}—10^{-7}%).

The main methods to obtain high purity nitric acid, hydrochloric acid and ammonia used as reagents for the preparation of a whole range of high purity materials and for the production of semiconductors and electronic devices are briefly presented. The content of metallic impurities in the purified reagent (10^{-5}—10^{-7}%) is also indicated.

В работе коротко излагаются наиболее важные методы получения азотной кислоты, синильной кислоты и аммиака высокой чистоты, применяемых в качестве реагентов при производстве целого ряда веществ высокой чистоты, а также в производстве полупроводников и электронных деталей. Указано содержание металлических примесей в названных реагентах (10^{-5} — 10^{-7}%).

În ultimul timp, exigențele privind puritatea diferiților reactivi au crescut tot mai mult. Reactivii de înaltă puritate amintiți în titlu se folosesc în afara domeniului chimiei, la fabricarea semiconductorilor și a dispozitivelor electronice, precum și în alte ramuri ale industriei.

Articolul de față se referă la obținerea acidului azotic, acidului clorhidric și amoniacului de înaltă puritate, întrucît acestea constituie substanțele de plecare în vederea obținerii unei întregi game de reactivi de înaltă puritate.

Amenajarea laboratorului pentru lucrări cu substanțe ultrapure

Substanțele volatile din aer, precum și praful, funinginea, aerosolii care se găsesc în atmosferă, pătrund în laboratoare prin toate canalele permeabile pentru aer. Compoziția aerului poate fi influențată și de fluctuațiile condițiilor atmosferice. În atmosfera unui laborator obișnuit s-au colectat pînă la 200 μg praf/l [1]. Analiza acestor probe colectate indică următoarea compoziție: 10% Ca, 3% Fe, 1,5% Al, 0,5% Cu, 5% Si, 1,5% Ni, 1% K, 1% Mg, 0,5% Mn și urme de alte elemente. Această compoziție se modifică desigur în funcție de amplasamentul laboratorului, de poluanții din jur și de condițiile atmosferice [2].

Prof. dr. GHEORGHE MARCU, dr. chim. GHEORGHE POP, chim. CRISTINA NAȘCU și chim. ILEANA POP, Institutul de chimie, Cluj-Napoca.

De aceea toate laboratoarele în care se lucrează cu substanțe de înaltă puritate trebuie să fie dotată cu filtre speciale pentru reținerea impurităților atmosferice amintite. Primele filtre folosite în acest sens de către USAEC au fost cele HEPA (high-efficiency particulate air). Laboratorul este menținut sub o presiune pozitivă de aer filtrat [3].

Materialele din care se construiesc încăperile și instalațiile pentru lucrări cu substanțe ultrapure trebuie să facă parte din categoria materialelor necontaminante. Este indicată folosirea nișelor din material plastic (plexiglas sau polietilenă) care sînt „spălate" continuu cu aer pur sau azot pur [3].

Vesela folosită va fi din cuarț, teflon, polietilenă, tratată în prealabil cu acid azotic 8 M timp de 24 ore la cald, iar apoi cu apă bidistilată timp de 24 ore [3, 4].

Obținerea apei de puritate avansată

Apa utilizată în cantități mari la obținerea substanțelor ultrapure trebuie, de asemenea, să fie de înaltă puritate pentru a nu afecta calitatea acestora.

Prepararea apei ultrapure este recenzată de Gmelin Handbuch [5, 6] pînă în 1960 și de Hughes, Mürau și Gundersen pînă în 1971 [7].

Metoda clasică de purificare este distilarea, utilizată în diferite variante (la fierbere sau sub punctul de fierbere). Aparatura folosită în acest scop este confecționată din materiale necontaminante (cuarț, teflon, polietilenă).

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI DIN APA DISTILATĂ ȘI BIDISTILATĂ ÎNTR-O INSTALAȚIE DE STICLĂ PYREX, TRATATĂ CU ACID AZOTIC. (DETERMINĂRILE S-AU EFECTUAT POLAROGRAFIC ȘI PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ) [10]

Elementul / Proba	Fe, %	Mn, %	Pb, %	Bi, %	Cu, %	Ni, %	Zn, %
Apă distilată	$5{,}25 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$3{,}25 \cdot 10^{-7}$	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	$4{,}25 \cdot 10^{-7}$
Apă bidistilată	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$0{,}38 \cdot 10^{-7}$	$0{,}8 \cdot 10^{-7}$	$0{,}25 \cdot 10^{-7}$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$0{,}2 \cdot 10^{-7}$	$0{,}3 \cdot 10^{-7}$

Este recomandată, de asemenea, metoda schimbului ionic. Se indică trecerea apei peste o coloană umplută cu un cationit puternic acid, urmată de trecerea peste o coloană cu un anionit puternic bazic, sau în alte cazuri, peste o coloană în care anionitul și cationitul sînt amestecați. Coloanele utilizate pentru obținerea apei deionizate sînt confecționate, de asemenea, din material plastic (teflon, polietilenă).

Rezultate mai bune au fost obținute prin cuplarea distilării și deionizării [3].

Se menționează, ca alte metode de purificare a apei congelarea și electroforeza, însă acestea sînt foarte costisitoare comparativ cu distilarea și deionizarea și se aplică numai pentru cantități mici [7].

Păstrarea apei ultrapure se face în containere de polietilenă sau teflon, tratate cu acid azotic și apă pură, după cum a fost descris. Perioada de păstrare nu trebuie să depășească 30 zile, întrucît la o păstrare mai îndelungată se observă creșterea conținutului de impurități cationice [8, 9].

Ca o metodă de control a purității apei pot fi utilizate măsurătorile de rezistivitate, însă acestea nu pot fi considerate ca indicații neechivoce pentru calitatea apei. Rezistivitatea va fi de ordinul 0,05—0,16 MΩ/cm [7].

În tabelul 1 se prezintă comparativ conținutul de impurități din apa distilată și bidistilată, în aparatură de sticlă Pyrex, tratată în prealabil cu acid azotic 1 : 1 timp de 24 ore la temperatura de 80°C, iar apoi cu apă bidistilată timp de 24 ore tot la 80°C. Final aparatura se clătește bine de mai multe ori cu apă bidistilată. Primul distilat, obținut după o funcționare de circa 24 ore se înlătură [10]. Puritatea apei bidistilate astfel obținute este satisfăcătoare.

Obținerea acidului azotic de înaltă puritate

Cea mai cunoscută și totodată cea mai des utilizată metodă de purificare a acidului azotic este distilarea lui [11—15]. Este necesar ca aparatura de distilare să fie confecționată din cuarț sau teflon.

Înainte de a fi rectificat, acidul azotic se supune unei degazări sub acțiunea căldurii, la presiune de 560 mm Hg și la temperatura de fierbere a acidului azotic corespunzătoare presiunii alese (75—80°C). Apoi se efectuează procesul de rectificare în trei etape: evaporarea, spălarea vaporilor prin refluxare și condensarea, fiecare etapă fiind realizată într-un aparat special. Evaporarea se realizează prin aport de căldură de-a lungul suprafețelor exterioare, sau prin introducerea directă de vapori de apă, de aer, de azot sau de oxigen purificat în acidul azotic. Vaporii de acid azotic se spală cu un reflux obținut la condensarea vaporilor de acid azotic purificat în etapa care urmează procesului de rectificare. Raportul de reflux este 0,3—3. Condensarea vaporilor de acid azotic se realizează la o temperatură de 10—60°C, randamentul de condensare fiind de 90% [11].

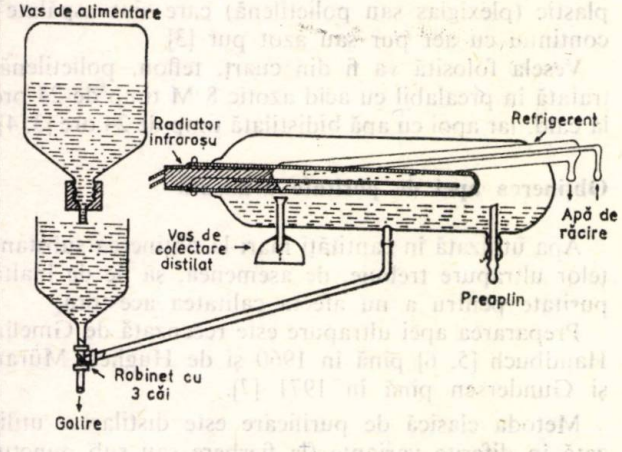


Fig. 1. Instalație de distilare sub punctul de fierbere, confecționată din cuarț.

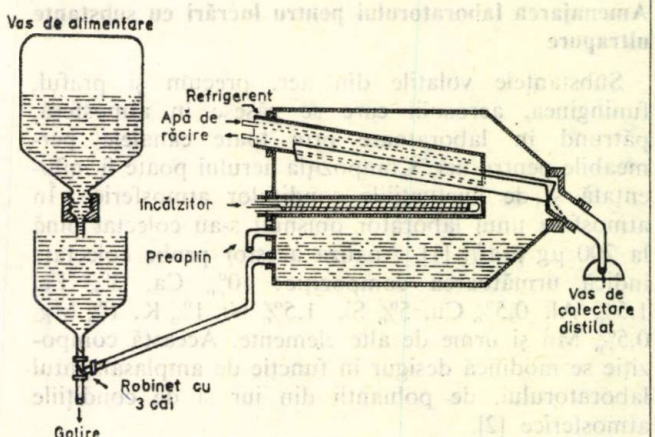


Fig. 2. Instalație de distilare sub punctul de fierbere, confecționată din teflon.

Acidul azotic poate fi purificat trecîndu-l prin coloane de degazare la 78°C și evaporare la 1—3 atm. din vase de presiune [16].

O altă metodă de purificare care poate fi aplicată pentru obținerea reactivilor de înaltă puritate (acizi anorganici în special) este distilarea sub punctul de fierbere [4, 15]. Suma impurităților decelate în acidul azotic purificat în această manieră este 2—3 p.p.b. Distilarea se execută în aparatură de cuarț sau teflon (fig. 1 și fig. 2). Lichidul este vaporizat la suprafață cu ajutorul radiatoarelor infraroșii, fără a fi adus la temperatura de fierbere. Vaporii se condensează pe un tub conic răcit, iar distilatul e colectat într-un vas adecvat. Această distilare oferă avantajul față de o distilare obișnuită prin aceea că nu se impurifică distilatul datorită scurgerii lichidului nerectificat. De asemenea, elimină inconvenientul antrenării particulelor contaminante în curentul de vapori formați în timpul deplasării bulelor la fierbere, deoarece la distilarea sub punctul de fierbere nu se formează bule. Această metodă este deosebit de eficientă pentru separarea impurităților cu presiune de vapori scăzută (de exemplu: ionii metalici). Ea oferă însă o purificare mai redusă de impuritățile cu presiune de vapori înaltă (de exemplu: materiale organice, anioni).

În tabelul 2 este prezentat conținutul în impurități și reziduul la calcinare în acidul azotic p. a., acidul azotic de puritate electronică Carlo Erba, acidul azotic distilat sub punctul de fierbere și acidul azotic distilat pe coloană în aparatură de sticlă Pyrex tratată cu acid azotic în modul descris la distilarea apei [10].

Se observă că cele mai bune rezultate se obțin prin distilarea sub punctul de fierbere (metoda este adecvată pentru cantități relativ mici). Din constatările noastre se poate preciza că o productivitate cu mult mai mare și o puritate satisfăcătoare se obține prin distilarea pe coloană.

Ionii de Cl^- se pot înlătura din soluțiile diluate de acid azotic prin oxidare. Viteza de oxidare cu oxigen crește dacă acidul azotic este expus la lumină naturală sau artificială cu $\lambda < 4000$ Å timp de 1—15 zile. Pentru creșterea desorbției produselor de oxidare se barbotează prin acid un gaz inert. De asemenea, se poate adăuga azotat de crom, de nichel sau de fier (5 mg/kg) [17]. Oxidarea se poate face și cu aer conținînd ozon 1% [18].

Acidul azotic p. a. poate fi purificat total de ionii de clor prin tratarea acestuia cu o soluție de azotat de argint 50% și agitare timp de 2 ore. Apoi produsul se distilă la presiune redusă, la 110°, cu o viteză de distilare mică [19].

Clorul și compușii conținînd clor se pot de asemenea îndepărta din acidul azotic prin distilarea soluțiilor pe coloană sub presiune de 1,5 atm. și 135—140° [20].

Ionii de F^- sînt îndepărtați din acidul azotic prin adăugare de ioni de aluminiu și calciu, respectiv $Al(NO_3)_3$ și $Ca(NO_3)_2$. Aceștia formează cu F^- complecși nevolatili nedistilabili. Acidul se distilă, iar conținutul de ioni de F^- în distilat este de maximum 20 p.p.m. [21].

Pentru purificarea de As, P, S acidul azotic este tratat cu un oxidant (de exemplu permanganat alcalin) în amestec cu oxid de molibden MoO_3. Acesta din urmă este necesar pentru a forma compuși de oxidare sau complecși ai impurităților cu punct de fierbere ridicat, de care acidul se va separa apoi prin distilare. Compușii de bariu sînt, de asemenea, recomandați în acest scop [22].

Obținerea acidului clorhidric de puritate înaltă

Procedeul cel mai folosit pentru purificarea acidului clorhidric este distilarea, utilizată în mai multe variante. Aparatura este confecționată din material necontaminant.

Un acid clorhidric cu un înalt grad de puritate se obține într-un aparat de distilare din teflon, după o singură distilare a acidului clorhidric chimic pur. Concentrația maximă a diferitelor impurități este $10^{-6}—10^{-8}$% [23].

S-a obținut acid clorhidric de înaltă puritate utilizînd distilarea azeotropică (15% HCl) urmată de distilarea izotermală și saturarea apei cu acid clorhidric gazos. Această metodă este foarte avantajoasă, permițînd obținerea unei cantități relativ mari de

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI (DETERMINAT POLAROGRAFIC ȘI PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ) ÎN ACIDUL AZOTIC PURIFICAT PRIN DISTILARE SUB PUNCTUL DE FIERBERE ȘI DISTILARE PE COLOANĂ ÎN APARATURĂ DE STICLĂ PYREX TRATATĂ CU ACID AZOTIC, COMPARATIV CU ACIDUL AZOTIC p.a. ȘI ACIDUL AZOTIC DE PURITATE ELECTRONICĂ CARLO ERBA [10]

Element / Proba	Fe, %	Cu, %	Zn, %	As, %	Sb, %	Bi, %	Pb, %	Reziduu la calcinare, %
HNO_3 p.a.	3.10^{-5}	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
HNO_3 de puritate electronică Carlo Erba	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$
HNO_3 distilat sub p.f.	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	nu s-a determ.	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
HNO_3 distilat pe coloană	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	$5{,}5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	nu s-a determ.	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$

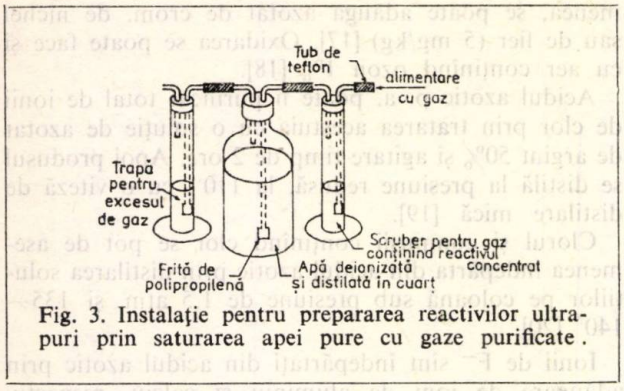


Fig. 3. Instalație pentru prepararea reactivilor ultrapuri prin saturarea apei pure cu gaze purificate.

acid de diferite concentrații, cu un conținut de impurități de $10^{-7}-10^{-9}$% [14, 24, 25].

Urmele de fier din acidul clorhidric se pot îndepărta fie folosind o rășină anionitică forma Cl^- [26], fie prin complexare cu trietanolamină [27], fie prin reducere cu clorură stanoasă la clorură feroasă volatilă [28].

Urmele de arsen se pot îndepărta cu clorat de potasiu [27] sau clorură stanoasă [28].

Acidul clorhidric gazos este separat de fluoruri prin absorbția pe Al_2O_3 [29], sau trecîndu-l peste Al_2O_3 activat conținînd 5—15% $CaCl_2$ la 10—60° și 0,7—10,5 atm [30]. O altă metodă constă în trecerea peste o coloană de PVC umplută cu silicagel [31]. Îndepărtarea acidului fluorhidric din acidul clorhidric se poate realiza prin spălarea acestuia din urmă cu o soluție de acid clorhidric conținînd acid boric, la 30°C, într-un turn de spălare cu inele Raschig [32] sau prin trecerea peste $CaCl_2$ anhidră, granulată la o presiune de 1,1 atm [33].

Clorul și impuritățile organice din acidul clorhidric se îndepărtează prin stripare cu aer (pentru îndepărtarea clorului) urmată de trecerea peste un pat fix de cărbune activat (care înlătură materiile organice [34, 35].

Pentru îndepărtarea bioxidului de sulf din acidul clorhidric acesta este tratat cu clor în exces cînd rezultă acid sulfuric. Clorul în exces se înlătură după procedeul menționat [36].

Pentru scopuri de laborator, în afară de distilarea obișnuită pe coloană urmată de saturarea apei cu acid clorhidric, foarte bune rezultate dă distilarea sub punctul de fierbere [4, 15, 23], descrisă la purificarea acidului azotic. Cantitatea totală de impurități în acidul clorhidric purificat în acest mod este de 6—7 p.p.b. [4]. Metoda prezintă dezavantajul că nu se poate obține un acid suficient de concentrat.

Trebuie menționată și metoda izopiestică pentru obținerea acidului clorhidric de înaltă puritate [37, 38]. Această metodă constă în următoarele: într-un exicator se pune un anumit volum de acid clorhidric, iar pe o placă de porțelan plasată în exicator se așează un vas de cuarț sau polietilenă cu apă pură pentru absorbția acidului clorhidric. Se lasă să se satureze la temperatura camerei pînă la atingerea echilibrului. Raportul optim H_2O : HCl în volume este 1 : 20, iar timpul necesar pentru stabilirea echilibrului este de 3 zile. Acidul clorhidric obținut în acest fel corespunde cerințelor impuse de ultrapuritate, însă nu e suficient de concentrat. Inconvenientul se poate rezolva prin saturarea acidului purificat izopiestic sau a apei pure cu acid clorhidric gazos pur. Aparatura utilizată este indicată în figura 3 [3].

Tabelul 3 indică conținutul de impurități și reziduul la calcinare, pentru acidul clorhidric, p. a. acidul clorhidric de puritate electronică Carlo Erba, acidul clorhidric distilat izopiestic și acidul clorhidric distilat pe coloană [10]. Aparatura folosită este din sticlă Pyrex tratată cu acid azotic în modul descris la obținerea apei distilate. Se observă că printr-o a doua distilare calitatea acidului se îmbunătățește.

Obținerea amoniacului de înaltă puritate

Ca și în cazul acidului clorhidric, purificarea amoniacului se poate face prin distilare și saturarea apei pure cu amoniac gazos [3], în aparatura indicată în figura 3.

Tabelul 3

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI (DETERMINAT POLAROGRAFIC ȘI PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ) ÎN ACIDUL CLORHIDRIC PURIFICAT PRIN DISTILARE IZOPIESTICĂ, DISTILARE PE COLOANĂ (O DISTILARE ȘI DOUĂ DISTILĂRI) COMPARATIV CU ACIDUL CLORHIDRIC p.a. ȘI CEL DE PURITATE ELECTRONICĂ CARLO ERBA [10]

Element / Proba	Fe, %	Pb, %	Bi, %	Cu, %	Mn, %	Ni, %	Reziduu la calcinare, %
HCl p.a.	$2,5\cdot10^{-5}$	$1,8\cdot10^{-6}$	$4,25\cdot10^{-7}$	$7,5\cdot10^{-6}$	$2,75\cdot10^{-7}$	$1,22\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-4}$
HCl de puritate electronică Carlo Erba	$1\cdot10^{-5}$	$1,1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-7}$	$0,9\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$2,4\cdot10^{-4}$
HCl distilat izopiestic	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$6\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$4,7\cdot10^{-5}$
HCl distilat pe coloană I	$1,65\cdot10^{-5}$	$8,5\cdot10^{-7}$	$1,5\cdot10^{-7}$	$2,3\cdot10^{-6}$	$2,2\cdot10^{-7}$	$4,95\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-5}$
HCl distilat pe coloană II	$4\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-9}$	$1,3\cdot10^{-7}$	$0,5\cdot10^{-7}$	$0,37\cdot10^{-7}$	$4,25\cdot10^{-7}$	$3,5\cdot10^{-5}$

Se utilizează cu succes în acest scop metoda de distilare izopiestică [39]. Viteza distilării izopiestice la temperatura camerei este ilustrată de tabelul 4. Se observă că după circa 100 ore, concentrația soluției de amoniac nu se mai îmbunătățește sensibil.

Tabelul 4

VITEZA DE DISTILARE IZOPIESTICĂ A AMONIACULUI LA TEMPERATURA CAMEREI

Timpul, ore	20	40	60	80	100	150
Concentrația distilatului, moli/l	2,1	4,2	6,3	7,7	8,5	8,7

Tot pentru scopuri de laborator amoniacul se purifică prin picurare peste bucăți mici de NaOH sau KOH (într-un balon Würtz), iar gazul degajat se trece printr-un vas de spălare cu apă și apoi se captează într-un recipient cu apă purificată răcit cu gheață. Metoda permite să se obțină o soluție de amoniac a cărei concentrație ajunge la 12 moli/l [40].

Pentru reținerea bioxidului de carbon, amoniacul gazos se trece printr-o coloană cu calce sodată [41], în continuare procedîndu-se la spălare și absorbție în apă pură răcită.

În tabelul 5 se indică conținutul în cîteva impurități metalice și reziduul la calcinare pentru soluțiile de amoniac p. a., amoniac de puritate electronică Carlo Erba, amoniac purificat prin distilare izopiestică și amoniac purificat prin trecere peste NaOH și absorbție ulterioară în apă pură răcită [10]. S-a folosit aparatură din sticlă Pyrex tratată cu acid azotic, în modul descris la obținerea apei bidistilate.

Metode de analiză a purității

Metodele de analiză a elementelor în urme aplicate la analiza apei, acizilor și amoniacului de înaltă puritate sînt metode analitice de mare sensibilitate. Se disting:

a) Metode electrometrice
- polarografia [42]
- stripping analiza [43—50].

b) Metode radiometrice și radiochimice [4, 51—54].

c) Metode spectrofotometrice [55—61].

d) Metode bazate pe spectrografia de emisie [62, 63].

e) Metode bazate pe spectrometria de absorbție atomică [42, 64].

f) Metode gaz-cromatografice [65].

Concluzii

Dintre metodele enumerate, rezultatele cele mai bune de purificare a acidului azotic și acidului clorhidric se obțin prin distilare sub punctul de fierbere, în aparatură de cuarț sau teflon. Conținutul de impurități în acest caz nu depășește 6—7 p.p.b. Metoda este adecvată pentru obținerea unor cantități mici de acizi.

Recomandăm, în cazul acidului azotic, pentru o productivitate cu mult mai bună distilarea pe coloană în aparatură de sticlă Pyrex, tratată în prealabil cu acid azotic 8 M, 24 de ore pe baie de apă și apoi cu apă bidistilată, timp de 24 ore, de asemenea, pe baie de apă. Puritatea obținută în acest fel este satisfăcătoare (conținut de impurități 10^{-5}—10^{-7}%).

Pentru obținerea acidului clorhidric de puritate avansată este recomandabilă, de asemenea, distilarea pe coloană, urmată de absorbția gazului purificat în apă bidistilată. Aparatura este tot din sticlă Pyrex, tratată în modul descris.

Amoniacul de înaltă puritate se obține trecîndu-l peste hidroxid de sodiu, operație urmată de saturarea apei pure cu amoniacul gazos pur. Purificarea se execută, de asemenea, în aparatură de sticlă Pyrex tratată.

Tabelul 5

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI (DETERMINAT POLAROGRAFIC ȘI PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ) ÎN AMONIACUL PURIFICAT PRIN DISTILARE IZOPIESTICĂ ȘI ÎN AMONIACUL PURIFICAT PRIN PICURARE PESTE NaOH ȘI SATURAREA APEI PURE CU AMONIAC GAZOS, COMPARATIV CU AMONIACUL p.a. ȘI AMONIACUL DE PURITATE ELECTRONICĂ CARLO ERBA [10]

Element / Proba	Fe, %	Cu, %	Zn, %	Pb, %	Reziduu la calcinare, %
NH_4OH p.a.	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
NH_4OH de puritate electronică Carlo Erba	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$
NH_4OH purificat izopiestic	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$
NH_4OH trecut peste NaOH și saturarea apei pure	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Bibliografie

1. RUZICKA, J. şi STARY, J., Substoichiometry in Radiochemical Analysis, Pergamon Press, New York, 1968, p. 54.
2. ALIMARIN, I. P., Analysis of High-Purity Materials, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel, 1968, p. 1.
3. MITCHELL, J. W., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 492 A.
4. KUEHNER, E. C., ALVAREZ, R., PAULSEN, P. J. şi MURPHY, Th., Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 2050.
5. *** GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie, Ed. **8**, „Sauerstoff" Part. 5, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim, 1963, p. 1191.
6. *** Idem, Part. 6, 1964, p. 1735.
7. HUGHES, R. C., MURAU, P. C. şi GUNDERSEN, G., Analyt. Chem., **43**, 1971, p. 691.
8. SMITH, V. C., Ultrapurity, Ed. M. Zief şi R. Speights, Marcel Dekker' New York, 1972, p. 173.
9. HEALY, G., MORGAN, J. şi PARKER, R., J. Biol. Chem., **198**, 1952, p. 305.
10. POP, GH., NAŞCU, C. şi POP, I., Date nepublicate.
11. * * * Brevet Francez, 1 399 514, 1965.
12. SARADZHEV, L. V., Brevet U.R.S.S. 149 406, 1966.
13. * * * Brevet Brit., 1 076 025, 1967.
14. MARECEK, I. şi DITZ, I., Chem. Listy, **59**, 1965, p. 972.
15. MATTINSON, J. M., Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 1715.
16. * * * Brevet Ger., 1 245 341, 1967.
17. FRAZEK, K., POLACZEK, J. şi LISIEKI, Z., Brevet Polonia, 53 767, 1967.
18. WINN, F., Brevet S.U.A., 2 776 189, 1957.
19. IWAO, T., Burunseki to Sbiyaku, **3**, 1950, p. 124; Chem. Abstr. **46**, 10558 c.
20. LIMONOV, V. E., UDROVENKO, A. G., PRIIMA, L. şi ANTONEVICH, A. V., Khim. Tecknol. (Kiev), **3**, 1979, p. 56.
21. DIETTRICH, W. C., Brevet S.U.A., 3 846 256, 1974.
22. * * * Brevet Belgia, 632 836, 1963.
23. KENNETH, L. şi BROOKS, J. D., Analyt. Chem., **46**, 1974, p. 1343.
24. TESARIK, B., Hutn. Listy, **26**, 1971, p. 524.
25. *** Idem, Sklar. Keram., **21**, 1974, p. 18.
26. LELICHUK, Yu. L. şi GLUKHOVSKAYA, R. D., Izv. Tomsk. Politekh. Inst., 163, 1970, p. 134; Chem. Abstr. **75**, 122372 s.
27. GOMEZ, C. L. şi MARCIALES, M., Rev. Dep. Quim. Univ. Mac Colonilo, **4**, 1969, p. 7; Chem. Abstr. **74**, 113 851 z.
28. ZEMLYANSKII, M. I. şi RAPPOPORT, M. E., Zavodskaya Lab., **13**, 1947, p. 491.
29. YOSHIDO, S. şi KONGO, K., Brevet Japan, 69 10 094, 1969; Chem. Abstr. **71**, 114 736 r.
30. SZE, M. C. şi PAUSTIAN, J. E., Brevet Ger. Offen., 2 617 689, 1976.
31. SHIOMI, T., Brevet Japan Kokai, 75 110 999, 1975; Chem. Abstr. **84**, 46709 z.
32. OSHIO, H., TOYODA, T. şi HATSMOKA, K., Brevet Japan Kokai, 7 595 196, 1975; Chem. Abstr. **84**, 46707 y.
33. MERCHANT, D. R., Brevet Ger. Offen., 2 229 571, 1972.
34. MARKS, D. şi HANSAN, CH., Brevet S.U.A., 3 597 167, 1971.
35. CORREIA, J. şi LESPARRE, J., Brevet Fr. 2 252 288, 1975.
36. POPEZ, Ş. şi PROCHAZKA, L., Brevet Cehoslovacia, 109 633, 1964.
37. LISETSKAIA, G. S., ROMADANOVICI, N. T., OLEFIRENKO, V. P. şi KAMEANAIA, K. K., Zavodskaya Lab., **29**, 1963, p. 526.
38. MARCHENKO, P. V. şi KARPUS, N. N., Zavodskaya Lab., **32**, 1966, p. 929.
39. IRVING, H. şi COX, J. J., Analyst, **83**, 1963, p. 526.
40. SOIBELMAN, B. I., Lab. Delo, **8**, 1962, p. 54.
41. KORENMAN, I. M., Kolicestvennii mikrohimiceskii analiz, Goshimizdat, 1949, p. 18.
42. McGLYNN, J. A., Austr. Water Resour. Connc. Tech. Pap., **8**, 1974, p. 105; Chem. Abstr. **85**, 82975 p.
43. ZAICHKO, L. F., KAPLIN, A. A., MIKHAILOVA, Z. S., KOLPAKOVA, N. A., VEITS, N. A., NEMOVA, V. N. şi DZAHABAROVA, N. K., Sb. Aunot. Nauchno-Issled. Rab. Tomsk. Politekh. Inst., **6**, 1975, p. 74; Chem. Abstr. **86**, 64987 k.
44. KAPLIN, A. A., KOLPAKOVA, N. A. şi NEMOVA, V. N., Sb. Tr. Molodykh. Uch. Tomsk. Politekh. Inst., **1**, 1973, p. 26; Chem. Abstr. **82**, 10 772 k.
45. PODKORYTOVA, N. V. şi KULESHOV, V. I., Sb. Tr. Molodykh. Uch. Tomsk. Politekh. Inst., **1**, 1973, p. 4; Chem. Abstr. **81**, 145 207 e.
46. BASHKATOV, V. Z., KAPLIN, A. A., SARADZHEV, L. V. şi CHERNUSSKAYA, I. V., Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., **20**, 1971, p. 58.
47. TRUSHINA, L. F. şi ZAKHAROV, M. S., Izv. Tomsk. Politekh. Inst. **167**, 1967, p. 95; Chem. Abstr. **69**, 15 815 t.
48. TRUSHINA, L. F., KAPLIN, A. A. şi REITS, N. A., Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., **20**, 1971, p. 61.
49. ZAKHAROV, M. S., Tr. Kom. Anal. Khim. Nauk. S.S.S.R., Inst. Geokhim. Anal. Khim., **16**, 1968, p. 134; Chem. Abstr. **69**, 32 775 x.
50. SPECKER, H., SCHIEWE, G. şi TRUB, H., Z. Anal. Chem., **190**, 1962, p. 144.
51. SMAKHTIN, L. A. şi FILIPOVA, N. V., Zhur. analit. Khim., **29**, 1974, p. 538.
52. RAVNIK, V. şi KOSTA, L., Vestn. Slov. Kem. Dms., **19**, 1972, p. 13; Chem. Abstr. **79**, 38 191 g.
53. ATALLA, L. T. şi LIMA, W. F., U.S. At. Energy Comm. PRNC-135, 1969 p. 422; Chem. Abstr. **74**, 119 755 t.
54. ALLINA, Z. şi OTWINOWSKI, W., Nukleonika Suppl., **10**, 1965, p. 93.
55. CHRISWELL, I. D. şi SCHILT, A. A., Analyt. Chem., **46**, 1974, p. 992.
56. SHAFRAN, I. G., PAVLOVA, M. G. şi BOROVKOVA, M. F., Metody Anal. Khim. Reaktiv Prep., **20**, 1971, p. 96.
57. SHAFRAN, I. G., PAVLOVA, M. V. şi DOLZHENKO, T. G., Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., **18**, 1971, p. 127.
58. SHAFRAN, I. G., PAVLOVA, M. V., BOROVKOVA, M. F. şi URAKOVA, L. N., Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., **19**, 1971, p. 74.
59. SHAFRAN, I. G., VZOROVA, I. F., PETLAKIN, A. V., FIDLAN, L. K., Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Khim. Vesh. Chestrov. **31**, 1969, p. 229; Chem. Abstr. **75**, 141 412 t.
60. GAGLIARDO, E., BETTINELLI, I. şi SIONI, A., Cron. Chim., **45**, 1974, p. 32.
61. KISH, P. P. şi ZIMOMRYA, J. J., Zavodskaya Lab., **36**, 1970, p. 526.
62. SZOPLIK, J., Metalozn. Obrobka Cieplna, **10**, 1974, p. 10; Chem. Abstr. **83**, 157 312 q.
63. KERSHNER, N. A., JOY, E. F. şi BARNARD, A., J. Appl. Spectrosc., **25**, 1971, p. 542.
64. DITTRICH, K. şi ZEPAN, W., Talanta, **22**, 1975, p. 299.
65. MINDRUP, R. F., J. Chromatogr. Sci., **8**, 1970, p. 723.

Intrat în redacţie: 10.III.1980

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA SULFULUI INSOLUBIL

BREVET R.S.R. Nr. 71649

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea sulfului insolubil, utilizînd ca materie primă sulful sublimat.

Procedeul constă în tratarea sulfului sublimat, cu tetracloretan în raport de 1 — 5, pe baia de apă, la temperatura de 80 — 90°C, după care suspensia obţinută se filtrează la cald.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un produs cu randament mare;

— tetracloretanul utilizat ca solvent este uşor accesibil şi prezintă o slabă toxicitate şi se poate recupera uşor din proces;

— procedeul se realizează în instalaţii simple.

Dosar nr.: 88455 Int. Cl.[2]: C 01 B 17/02
Data înregistrării: 16.11. 1976 Titular: Combinatul chimic,
Data publicării: 07.08.1980 Tîrnăveni

ECATERINA JURCONI
RODICA BUDA

Cinetica și mecanismul descompunerii complecșilor oxalici de Mn(III). Efecte de sare. II

C. Z. 546.713–386

S-au studiat efectele de sare asupra descompunerii termice $[(Mn(C_2O_4)_3]K_3$, în soluții apoase de concentrații diferite de KNO_3. Constantele de viteză scad pe măsura creșterii concentrației sării inerte, pentru soluții cu $pH > 3$. În zona catalizată de ionii de H^+, viteza de reacție variază puțin cu concentrația sării inerte. Se confirmă mecanismul radicalic de acvatizare care implică perechi de ioni.

The salt effects on the thermal decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$ in aqueous solutions at different concentrations of KNO_3 were studied. The rate constants decrease with the increasing inert salt concentration at $pH > 3$. In the hydrogen H^+ ion catalyzed region, the reaction rate is slightly influenced by the inert salt concentration. The free radical mechanism involving ion pair formation is confirmed.

Изучены солевые эффекты на термическое разложение $[Mn(C_2O_4)]K_3$ в водных растворах KNO_3 различной концентрации. Константы скорости уменьшаются по мере роста концентрации инертной соли в растворах с $pH > 3$. В зоне, катализируемой ионами H^+ скорость раакции мало зависит от концентрации инертной соли. Подтверждается радикальный механизм акватизации, включающий ионные пары.

Descompunerea în soluție apoasă a complexului dioxalic de Mn(III) este influențată de prezența în sistemul de reacție a unor săruri alcaline [1] care modifică tăria ionică a mediului și, în consecință, constanta de viteză. Ionii alcalini din mediu formează cu ionii complexului perechi de ioni cu reactivitate mai mică decît complexul ca atare. Mecanismul de reacție elaborat, luînd în considerație ipoteza formării perechilor de ioni, a dat o interpretare corespunzătoare rezultatelor experimentale obținute.

Complexul trioxalic de Mn(III), $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$, prezintă din punct de vedere cinetic multe similitudini [2] cu complexul dioxalic, $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$. De aceea scopul acestei lucrări este de a stabili și în acest caz influența sării inerte asupra cineticii și mecanismului descompunerii în soluție apoasă a $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$.

Astfel, tabloul general al efectelor mediului de reacție asupra vitezei de reacție devine mai cuprinzător, servind elucidării mecanismului descompuneri complecșilor oxalici de Mn(III).

Partea experimentală

Complexul $[Mn(C_2O_4)_3]K_3.3H_2O$ de culoare roșie a fost preparat în stare cristalină după metoda descrisă de Cartledge și Ericks [3]. S-a lucrat cu soluții apoase de diferite *p*H-uri, cuprinse între 1,50 și 5,45, în absență de $K_2C_2O_4$. Corespunzător fiecărui *p*H, s-a variat concentrația KNO_3 adăugat de la 0,1 la 3 m. Pentru studiul reacției de descompunere în condiții variate de lucru (*p*H, tărie ionică, temperatură), s-a utilizat tehnica spectrofotometrică. Măsurătorile s-au efectuat la $\lambda = 450$ nm, din banda de absorbție a complexului dioxalic de Mn(III) de culoare galbenă, deoarece la dizolvarea complexului roșu are loc o schimbare instantanee a culorii la galben [2], corespunzătoare complexului $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$

Dr. ing. ECATERINA JURCONI și dr. ing. RODICA BUDA, Institutul politehnic, București. Facultatea de utilaje și ingineria produselor chimice.

Rezultate

Ca și în cazul cînd se pornește direct de la complexul dioxalic de Mn(III), reacția este de ordinul I în raport cu concentrația Mn(III). Valorile constantei de viteză la diferite concentrații inițiale de complex sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSTANTA DE VITEZĂ A DESCOMPUNERII $[Mn(C_2O_4)_3]K_3$ ÎN ABSENȚĂ DE OXALAT LA DIFERITE CONCENTRAȚII INIȚIALE DE COMPLEX ($T = 20°$; *p*H = 3,5)

$c_{complex} \cdot 10^3$, m	Constanta de viteză, s^{-1}
1,00	0,00035
1,25	0,00034
1,50	0,00034
1,75	0,00033
2,00	0,00034
2,25	0,00033
2,50	0,00035
2,75	0,00034
3,00	0,00032

Variația constantei de viteză a reacției studiate în funcție de concentrația sării adăugate și pH este ilustrată în figura 1.

Dependența de temperatură a constantei de viteză și parametrii de activare corespunzători fac obiectul tabelului 2.

Discuții

Studiile precedente [2] efectuate asupra complexului trioxalic de Mn(III) au evidențiat apariția în sistemul de reacție a complexului dioxalic de Mn(III), potrivit următoarelor procese rapide:

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + H_3O^+ \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(OC_2O_3H)\ (H_2O)]^{2-} \quad (1)$$

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(OC_2O_3)\,(H_2O)]^{3-} \quad (2)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(OC_2O_3H)\ (H_2O)]^{2-} + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + HC_2O_4^- \quad (3)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(OC_2O_3)\ (H_2O)]^{3-} + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4^{2-} \quad (4)$$

Lucrînd în exces de $K_2C_2O_4$, echilibrele (3) și (4) și, implicit, (1) și (2) sînt deplasate mult spre stînga și, prin urmare, s-a putut studia descompunerea preponderentă a $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$. În acest caz, din motive de solubilitate, alte săruri nu mai pot fi adăugate sistemului reactant și deci, nu se pot face studii sistematice de efecte de sare.

În absența oxalatului complexul trioxalic trece în proporție de 80% în cel dioxalic [2], așa încît cinetica urmărită spectrofotometric reprezintă în principal descompunerea termică a $[Mn(C_2O_4)_3(H_2O)_2]^-$, conform mecanismului:

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)\ (OC_2O_3)\ (H_2O)_3]^- \quad (5)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + H_2O \rightarrow \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4\cdot^- + 4H_2O \quad (6)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4\cdot^- \rightarrow \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O \quad (7)$$

Viteza de reacție globală, în aceste condiții [2], era dată de diferența dintre viteza de reacție a dioxalatului pur și cea a complexului trioxalic:

$$-\frac{dC_D}{dt} = 2K_5 k_6 C_{H_2O}^2 C_D - \left(-\frac{dC_T}{dt}\right) \quad (8)$$

În soluții cu pH < 3, reacția este catalizată specific de ionii de hidrogen. La pH > 3 constantele de viteză sînt independente de pH; de aceea curba (12) din figura 1 înglobează comportarea pentru un set de soluții de pH egal cu 3,00; 3,20; 3,50; 4,30; 4,70 și 5,45.

Studiul efectelor de sare asupra descompunerii $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ a arătat [1] o scădere liniară a constantei de viteză (k_{obs}) funcție de concentrația sării adăugate (C_M):

$$k_{obs} = k_{\text{în absența sării}} - y \cdot C_M \quad (9)$$

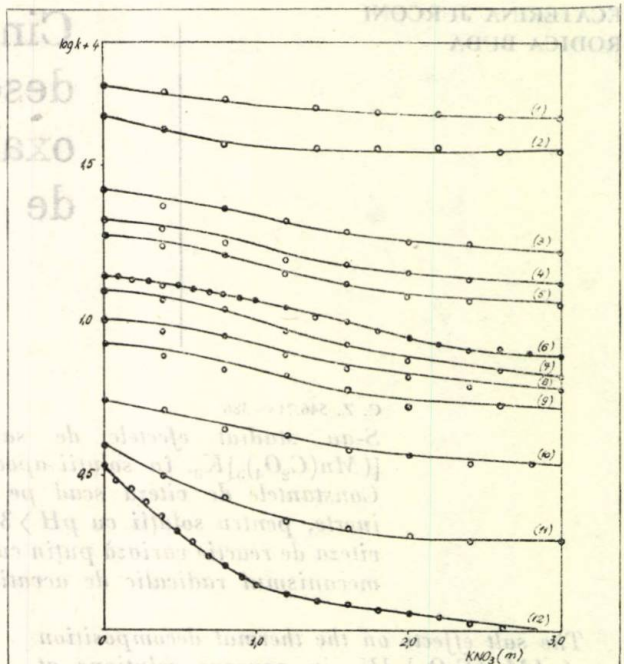


Fig. 1. Variația logaritmului de viteză cu concentrația sării inerte la diferite pH-uri și concentrații de KNO_3, (T = 20°C):

curba (*1*) la pH = 1,50; curba (*2*) la pH = 1,60; curba (*3*) la pH = 1,65; curba (*4*) la pH = 1,85; curba (*5*) la pH = 1,95; curba (*6*) la pH = 2,00; curba (*7*) la pH = 2,05; curba (*8*) la pH = 2,20; curba (*9*) la pH = 2,25 curba (*10*) la pH = 2,40; curba (*11*) la pH = 2,55; curba (*12*) la pH = 3,00; 3,20; 3,50; 4,30; 4,70; și 5,45.

sau în viteze de reacție:

$$-\frac{dC_D}{dt} = k_{obs} \cdot C_D \quad (10)$$

Și în cazul complexului trioxalic se observă același efect (fig. 1). De asemenea, efectele de sare mai marcate se obțin în zona necatalizată de ionii de hidrogen (pH > 3) și la concentrații de sare inertă mai mici decît 1 m.

Pe baza acestor considerații, efectele de sare asupra descompunerii complexului $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ în absența oxalatului pot fi explicate prin următorul mecanism de reacție:

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(OC_2O_3)(H_2O)]^{3-} \quad (2)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(OC_2O_3)(H_2O)]^{3-} + H_2O \rightleftarrows \rightarrow [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4^{2-} \quad (4)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- \quad (5)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + M^+ \rightleftarrows \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3M)(H_2O)_2] \quad (11)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3M)(H_2O)_2] + H_2O \rightarrow \rightarrow [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + M^+ \quad (12)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + H_2O \rightarrow \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4\cdot^- + 4H_2O \quad (6)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4\cdot^- \rightarrow \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O \quad (7)$$

Tabelul 2

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A CONSTANTEI DE VITEZĂ ȘI PARAMETRII DE ACTIVARE ÎN DIFERITE CONDIȚII DE LUCRU

p^H	KNO_3, m	k, s^{-1}			E_{Arrh} kcal mol^{-1}	log A
		15,5°	20°	25°		
2,00	0,6	0,000711	0,00130	0,00248	22,3	13,76
2,00	2,0	0,000524	0,000881	0,00192	22,9	14,09
4,70	0,6	0,000101	0,000195	0,000374	23,0	13,45
4,70	2,0	0,000049	0,000116	0,000181	23,8	13,73

Așadar, mecanismul cuprinde numai etapele de acvatizare, cele de protonare nefiind incluse întrucît efectele de sare în zona necatalizată de H^+ sînt neînsemnate. De asemenea, sînt prezente și etapele care implică perechea de ioni (11 și 12) precum și cele de transfer intermolecular de sarcină (7). Avînd în vedere preponderența în sistemul de reacție a dioxalatului și ținînd cont de expresiile (8), (9) și (10) se obține:

$$-\frac{dC_D}{dt} = (k_{\text{în absența sării}} - yC_M)C_D - \left(-\frac{dc_T}{dt}\right) \qquad (13)$$

unde [1] factorul $y = K_{11}.k_{12}C_{H_2O}$

Expresia (13) arată ordinul I în raport cu concentrația Mn(III) precum și scăderea vitezei de reacție odată cu creșterea concentrației KNO_3 adăugat.

Referitor la dependența de temperatură a constantei de viteză, așa cum se vede în tabelul 2 s-au luat în studiu cîte un caz corespunzător celor două zone de cataliză (pH=2 și pH=4,70). S-au cercetat efecte la tării ionice moderate (0,6 m) unde constantele de viteză sînt afectate marcat) în mod deosebit în zona necatalizată) și la tării ionice mari (2 m) unde constantele de viteză, practic, nu mai înregistrează efecte de sare. În general, valorile energiei de activare sînt mai mari decît în absența sării (aproximativ 20—21 kcal.mol^{-1}), iar cele corespunzătoare zonei necatalizate mai mari decît pentru zona catalizată de H^+.

În concluzie, mecanismul radicalic de acvatizare propus pentru descompunerea complecșilor oxalici de Mn(III) poate explica și efectele de sare asupra reacțiilor studiate. Formarea asociatelor ionice și reactivitatea lor se încadrează în liniile generale ale mecanismului.

Bibliografie

1. JURCONI, E., Rev. de Chim. 32, nr. 6, 1981, p. 573.
2. ONCESCU, T. și JURCONI, E., Rev. Roum., Chimie, 22, 1977, p. 1471
3. CARTLEDGE, G., H. și ERICKS, W., P., J. Am. Chem. Soc. 58, 1936, p. 2061

Intrat în redacție: 25. VI. 1980.

* * *

The Subscriptions to the Journals:

REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE

can be made through:

Întreprinderea de comerț exterior ILEXIM, Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România, P.O.B. 1-136 — 1-137, Telex: 11226

Bestellungen für Abonnements der Zeitschriften:

REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE

über:

Întreprinderea de comerț exterior ILEXIM. Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România, P.O.B. 1-136 — 1-137, Telex: 11226

Абонементы для журналов:

REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE

могут подписаться на:

Întreprinderea de comerț exterior ILEXIM, Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România, P.O.B. 1-136 — 1-137, Telex: 11226

Les abonnements pour les revues:

REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE

peut etre fait à:

Întreprinderea de comerț exterior ILEXIM. Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România, P.O.B. 1-136 — 1-137, Telex: 11226

ION ILIUȚĂ
STELIANA CREȚU
CARMEN ZAINEA

Cercetări privind utilizarea bentonitelor organofile tip Cosintam 403 ca aditivi pentru peliculogene

C.Z. 667.613

În lucrare se face un studiu privind utilizarea unor bentonite organofile de tip Cosintam 403 sintetizate de autori utilizînd tenside cationice indigene și care au proprietăți asemănătoare produselor de import. Bentonitele organofile au fost testate ca aditivi în cerneluri, firnisuri și vopsele. Cercetările efectuate au demonstrat că bentonitele organofile de tip Cosintam 403 pot înlocui în peliculogene bentonitele de import.

This work is a study concerning the use of some organophile bentonites type Cosintam 403 synthetized by the authors using domestic cationic tensides and which have similar properties with the imported products. The organophile bentonites had been tested as admixtures in inks, varnishes and paints. The tests proved that the organophile bentonites type Cosintam 403 can replace in film-forming products the imported bentonites.

В статьи описывается исследования по применению органсфильных бентонитов типа Косинтам 403, синтетизированных авторами с использованием отечественных катионных тенсидов. Эти бентониты имеют свойства, сходные с импортными продуктами. Они были проверены в качестве добавок, в чернилы, олифы и краски. Проделаные исследования показали, что органсфильные бентониты типа Косинтам 403 могут заменить импортные бентониты в пленкообразующих матенриалах.

Bentonitele organofile sînt cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de bentone. Proprietatea lor esențială este aceea de a gelifia, justificînd folosirea acestora în industria peliculogenelor: lacuri, cerneluri poligrafice, adezivi, chituri etc., influențînd în mod hotărîtor proprietățile acestor medii [1].

Numeroase domenii de utilizare le impun anumite proprietăți. Ele se prezintă ca prafuri fin divizate, de culori deschise, cu foarte mică activitate chimică, nu sînt higroscopice și se depozitează timp îndelungat, în condiții normale, fără a-și pierde caracteristicile.

În compozițiile peliculogenelor ele reduc sedimentarea pigmenților și curgerea lacurilor și vopselelor la aplicarea acestora. Sînt eficiente într-un domeniu larg de *p*H, dar sub influența îndelungată a acizilor tari și a alcaliilor își pot pierde proprietățile de gelifiere [2]. Pentru a se obține o bună gelifiere bentonele trebuie să mai conțină totuși o mică cantitate de apă, pînă la maximum 3% [3].

Bentonele se obțin prin reacția de dublu schimb ionic dintre cationii schimbabili ai unei bentonite naturale și o tensidă cationică de tipul aminelor, amidoaminelor, sărurilor cuaternare de amoniu etc. [4—8] cînd rezultă complexul bentonită — tensidă cu proprietăți organofile.

Dr. ing. ION ILIUȚĂ, Institutul politehnic, București. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. ing. STELIANA CREȚU, Academia de studii economice, București.
Ing. CARMEN ZAINEA, Întreprinderea chimică „Victoria", București.

Bentona poate da geluri într-un mediu organic polar sau într-un amestec adecvat al unui lichid nepolar cu unul polar. Prin solvatarea catenelor hidrocarbonate lungi a tensidei cationice de la suprafața bentonei de către lichidul de suspendare ia naștere gelul care în compoziția peliculogenelor mai are următoarele avantaje: creșterea viscozității, îmbunătățirea capacității de întindere în strat, evitarea defectelor suprafețelor active, intensificarea strălucirii și egalizarea nuanței, rezistența la apă, acizi și baze [9, 10].

Partea experimentală

Testarea bentonitelor organofile tip Cosintam 403 s-a efectuat în laboratoarele I.L.V. Policolor. Scopul lucrărilor l-a constituit obținerea unor tipuri de bentonite organofile indigene cu proprietăți asemănătoare produselor de import, în vederea înlocuirii acestora. Drept etalon s-a ales o bentonă de import care va fi denumită în continuare M (martor) utilizată ca antideponant, aditiv la cerneluri grase și vopsele.

1. *Testarea în cerneluri*

Pentru testarea în cernelurile de tipar trebuie să fie efectuate următoarele analize la probele de bentonită organofilă: reziduu pe sita 0064, *p*H, umiditate, putere de gelifiere. Determinările efectuate pe 7 probe de bentonite organofile, comparativ cu martorul sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

UNELE PROPRIETĂȚI ALE PROBELOR DE BENTONITĂ ORGANOFILĂ

Nr. crt.	Reziduu pe sita 0064, %	pH	Umiditate, %	Putere de gelifiere
M	0,5	7,1	2,52	corespunde
1	4,5	8	2,68	corespunde
2	3,2	7,5	3,1	nu corespunde
3	3,8	7,4	3,6	nu corespunde
4	4,1	7,6	3,4	satisfăcător
5	4,2	7,1	3,2	nu corespunde
6	5	7,3	3,3	nu corespunde
7	4,8	7,3	2,8	satisfăcător

Analizînd datele din tabelul 1 rezultă că probele nr. 1, 4 și 7 se apropie de comportarea și proprietățile martorului, în acest fel realizîndu-se o primă selecție.

Puterea de gelifiere este proprietatea esențială a bentonelor și constituie criteriul de bază în alegerea celor mai corespunzătoare probe.

În continuare s-au ales două firnisuri, componente ale cernelurilor grase de tipar, firnisul F 030/B și F 100/B pentru analiza comportării și a efectului gelifiant al bentonitelor organofile.

Firnisul este un amestec omogen de ulei mineral, rășină alchidică, alcool etilic și bentonă. Dispersia bentonei în acest amestec trebuie să fie cît mai uniformă. Se determină gradul de frecare pe grindometrul North și apoi se trece gelul pe mașina de frecat cu trei valțuri pentru a omogeniza gelul prin distrugerea eventualelor aglomerări de particule. Se determină din nou gradul de frecare și apoi viscozitatea cu viscozimetrul Laray. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2.

S-a observat că gelurile rezultate au o culoare mai închisă comparativ cu martorul.

Cu firnisul gelifiat F030/B s-a obținut o cerneală din seria portocaliu tipo normal, iar cu firnisul gelifiat F 100/B s-a obținut cerneala policromie din seria offset cu luciu.

Se menționează că cernelurile sînt amestecuri omogene de pigment, rășini alchidice, firnis concentrat, firnis emulsionat, firnis gelifiat (cu adaos de bentonă), ulei sicativ, ulei mineral și alte adaosuri.

Firnisurile și cerneala corespunzătoare s-au analizat din punctul de vedere al viscozității, rigidității, gradului de frecare, depunerii în timp și al caracteristicilor cernelurilor de tipar: nuanță, intensitate, prospețime și tiraj I.G.T., conform unei norme interne.

Conform normei interne procentul de bentonă în firnis este de 14,42. S-au efectuat cîte trei probe de firnis cu concentrații de bentonă 10, 14 și 20% respectiv cu o concentrație inferioară și cu alta superioară rețetei.

Se constată o creștere a viscozității cu cantitatea de bentonă adăugată. Domeniul de viscozitate impus pentru firnis este de 150—350 P.

Tabelul 4 însumează rezultatele probelor efectuate pe patru cerneluri de diferite culori.

2. *Testarea în vopsele*

Pentru a se vedea dacă bentonitele organofile tip Cosintam 403 pot fi utilizate în vopsele s-au efectuat următoarele analize:

1. Stabilirea compatibilității probelor de bentone cu pigmenții aleși caracterizată prin stabilitatea în timp a dispersiilor de pigmenți în diferite medii organice.

2. Caracterizarea gelului de bentonă din punct de vedere reologic.

3. Determinarea curgerii pe verticală.

4. Determinarea puterii de acoperire.

Tabelul 2

DETERMINAREA FINEȚEI DE FRECARE* CONFORM STAS 6081—72

Tipul bentonei	M			1			4			7		
	Concentrația de bentonă în firnis, %											
Nr. de treceri pe mașină	10	14	20	10	14	20	10	14	20	10	14	20
1	7,5	7,3	7,0	7,5	7	7	7,5	6,5	6	—	—	5
2	8,5	8,0	7,5	9,0	7,5	8,3	7,8	7,0	6,5	—	—	6,5
3	9,5	8,9	9,0	9,5	9,0	9,2	8,2	8,5	7,3	—	—	7,5
4	10	10	10	10	10	10	9,2	9,0	8,0	—	—	8

* Finețea de frecare se exprimă în unități North.

Tabelul 3

VISCOZITATEA FIRNISURILOR ÎN FUNCȚIE DE NATURA ȘI CONCENTRAȚIA BENTONEI UTILIZATE

Tipul bentonei		M			1			4			7		
Conc. bentonei în firnis,. %		10	14	20	10	14	20	10	14	20	10	14	20
η, P	Probe cu FO30/B	150	200	360	160	220	390	100	120	170	165	230	400
η, P	Probe cu F 100/B	170	235	450	185	290	480	110	140	200	185	320	480

Tabelul 4

VISCOZITATEA ŞI RIGIDITATEA CERNELURILOR ÎN FUNCŢIE DE TIPUL BENTONEI

Tipul bentonei	M		1		4		7	
Cerneala	η, P	rigiditate, $\frac{\text{din}}{\text{cm}^2}$	η, P	rigiditate, $\frac{\text{din}}{\text{cm}^2}$	η, P	rigiditate, $\frac{\text{din}}{\text{cm}^2}$	η, P	rigiditate, $\frac{\text{din}}{\text{cm}^2}$
Portocaliu (F 030/B)	165	3000	175	4000	160	1000	190	4000
Galben (F 100/B)	200	4000	215	5000	180	2000	238	5000
Roşu (F 100/B)	230	4000	243	4000	212	2000	270	4000
Albastru (F 100/B)	210	5000	220	5000	190	4000	240	6000

Pentru aceste determinări s-a folosit un gel de bentonă avînd în compoziţie alcool etilic tehnic şi white spirit. S-a realizat un grund anticorosiv compus din oxid roşu de fier, un lac alchidic şi gelul de bentonă în aşa fel alese proporţiile încît bentona să fie în proporţie de 1% faţă de grund, care se aplică drept material de protecţie pe suprafaţa metalică înainte de aplicarea vopselei propriu-zise.

2.1. Pentru determinarea timpului şi a vitezei de sedimentare se urmăreşte evoluţia în timp a suspensiei de pigmenţi în lichidul de suspendare cu şi fără adaos de gelifiant de bentonă.

În figura 1 sînt reprezentate vitezele de sedimentare ale diferitelor suspensii de pigment cu probele de bentonă.

Viteza de sedimentare s-a calculat cu formula:

$$w = \frac{S_0 - S_{1-n}}{\tau}, \text{ mm/min},$$

în care:

S_0 este înălţimea iniţială a suspensiei, mm;
S_{1-n} — înălţimea stratului de suspensie, mm;
τ — timpul de sedimentare, min.

Se constată că la proba-martor viteza de sedimentare este cea mai mică urmată de probele 1, 7 şi 4.

Din încercările efectuate se constată că creşterea procentului de bentonă peste 1% în compoziţia grundului nu îmbunătăţeşte vizibil stabilitatea suspensiei.

Analiza reologică constă în determinarea penetraţiei cu ajutorul penetrometrului Richardson şi în stabilirea indicelui de tixotropie.

Tabelul 5

PENETRAŢIA GELULUI ŞI GRUNDULUI PASTĂ ÎN FUNCŢIE DE NATURA BENTONEI

Penetraţia exprimată în zecimi de mm							
Gel de bentonă cu				Grund pastă			
M	1	4	7	M	1	4	7
30	36	60	50	15	20	35	30

2.2. Indicele de tixotropie s-a determinat cu ajutorul aparatului Rotovisko utilizînd sistemul placă—con (rotor—stator) modificînd turaţia, deci tensiunea de forfecare şi gradientul de viteză.

Rezultatele determinărilor au fost trecute în tabelul 6, calculele fiind efectuate după formula:

$$\eta = T.K.S., \text{ cP}$$

unde:

η este viscozitatea, cP;
T — turaţia, rot./min;
K — constantă de transformare a unităţilor de măsură;
S — diviziunea de pe scala aparatului, corespunzătoare turaţiei.

Tensiunea de forfecare τ se calculează cu relaţia

$$\tau = S \cdot A, \text{ din/cm}^2$$

în care A este constanta de transformare a unităţilor de măsură.

Indicele de tixotropie I_t s-a calculat cu formula:

$$I_t = \frac{\eta_{D_1}}{\eta_{D_2}}$$

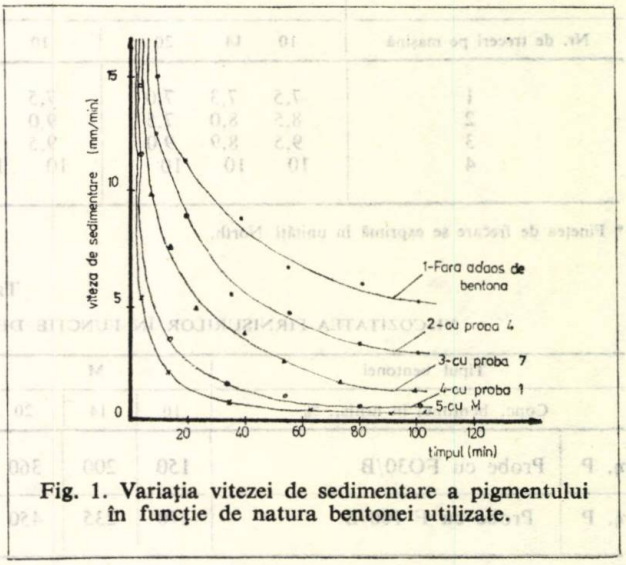


Fig. 1. Variaţia vitezei de sedimentare a pigmentului în funcţie de natura bentonei utilizate.

Tabelul 6

CARACTERISTICILE TIXOTROPICE ALE FIRNISURILOR ŞI CERNELII ÎN FUNCŢIE DE NATURA BENTONEI UTILIZATE

T, rot./min.	fără bentonă			M			1			7		
		Firnis F 030/B										
	S	τ, din / cm²	η, cP	S	τ, din / cm²	η, cP	S	τ, din / cm²	η, cP	S	τ, din / cm²	η, cP
18	4	43572	7843	9	98037	17658	8	87144	15665	6	63358	11772
9	8	87814	7833	10	108930	9810	9	98037	8814	11	119823	10900
	$I_t = 1{,}001$			$I_t = 1{,}800$			$I_t = 1{,}770$			$I_t = 1{,}080$		
	Firnis F 100/B											
18	3	32679	5886	6	65358	11772	5	54465	9810	5	54465	9810
9	6	65358	5886	7	76251	6867	6	65358	6132	9	98037	8829
	$I_t = 1{,}000$			$I_f = 1{,}714$			$I_f = 1{,}600$			$I_f = 1{,}110$		
	Cerneală cu F 030/B											
18	5	54465	9810	10	108930	19620	9	98037	17653	7	76251	13734
9	10	108930	9810	12	130716	11772	11	119823	10900	13	141609	12753
	$I_t = 1{,}000$			$I_t = 1{,}660$			$I_t = 1{,}620$			$I_t = 1{,}070$		
	Cerneală cu F 100/B											
18	4	43572	7843	6	65358	11772	5	54465	9810	4	43572	7848
9	8	87144	7833	8	76251	7833	7	76251	6867	8	87144	7546
	$I_t = 1{,}001$			$I_t = 1{,}500$			$I_t = 1{,}430$			$I_t = 1{,}040$		
	Pastă grund anticorosiv											
18	5	54465	9810	6	65358	11772	4	43572	7848	3	32679	5886
9	10	108930	9810	8	87144	7848	6	65358	5886	4,8	52286	4905
	$I_t = 1{,}000$			$I_t = 1{,}500$			$I_t = 1{,}333$			$I_t = 1{,}250$		

în care ηD_1, ηD_2 reprezintă viscozităţile determinate la două valori consecutive ale turaţiei şi deci ale gradientului de viteză.

Firnisul, cerneala şi grundul nu au caracter tixotropic în absenţa bentonei, viscozitatea fiind aceeaşi indiferent de tensiunea de forfecare; ele nu sînt structural vîscoase. La adăugarea de bentonă, aceasta are ca efect apariţia tixotropiei sistemului respectiv observîndu-se că viscozitatea scade cu creşterea tensiunii de forfecare. Acest fenomen se poate explica prin aceea că se produce o degradare constitutivă, unităţile de curgere se modifică în sensul curgerii ajungînd să se împiedice mai puţin unele pe altele. Se mai poate produce o micşorare a particulelor existente sau o modificare a formei, o rupere progresivă a unor legături existente etc.

2.3. Metoda determinării curgerii pe verticală caută să imite comportarea vopselei pe suporturi verticale. Dacă se aplică printr-un procedeu oarecare o peliculă de vopsea pe un suport vertical, aceasta are tendinţa să curgă, formînd „perdele". Cu cît un produs prezintă un caracter tixotrop mai accentuat cu atît tendinţa de curgere pe verticală este mai mică.

Determinarea s-a efectuat conform STAS 7359-73

Tabelul 7

CURGEREA PE VERTICALĂ A GRUNDULUI

Tipul adaosului	Fără adaos	M	1	7
Curgerea, mm	1	4	3	2

2.4. Puterea de acoperire a grundului obţinut se determină măsurînd grosimea minimă a peliculei în stare lichidă necesară acoperirii unei plăci de sticlă; analiza se efectuează conform STAS 2043-73 cu ajutorul criptometrului Pfund şi se calculează cu formula

$$P = F.d.\ 100, \mu m$$

în care:

F este o constantă a aparatului;
d — distanța în mm citită pe scala aparatului;
P — puterea de acoperire, μm.

Tabelul 8

PUTEREA DE ACOPERIRE A GRUNDULUI ÎN FUNCȚIE DE NATURA BENTONEI

Fără adaos		M		1		7	
d, mm	P, μm	d, mm	P, μm	d, mm	P, μm	d, mm	P, μm
12	6	16	8	16	8	16	8

Analizînd toate rezultatele experimentale obținute din această lucrare se constată că bentonitele organofile tip Cosintam 403 se comportă asemănător probei de bentonă din import. Dintre cele trei tipuri alese pentru experimentări în majoritatea cazurilor tipul 1 se apropie cel mai mult de martor fiind urmat de tipul 4 sau 7. Deosebirea de comportament a celor 7 tipuri cu care s-a pornit cercetarea rezultă din tensida cationică cu care s-a realizat organofilizarea, precum și de cantitatea acesteia, raportată la bentonita naturală luată în lucru. La tipul 1 de bentonită organofilă s-a folosit o monoamină alifatică superioară, iar la tipurile 2—7 s-au folosit amidoamine cu un radical alifatic C_{12} pînă la C_{18} sau amestecuri.

Culoarea bentonitei organofile influențează nuanța, prospețimea, intensitatea culorii cernelurilor de tipar. Prin alegerea unor tipuri de bentonite naturale de culori deschise și lucrînd cu substanțe organice cît mai pure, se pot obține bentonite organofile care să nu influențeze asupra culorii. Cernelurile, grundurile și vopselele ce au în compoziția lor bentonite organofile sînt rezistente la apă, acizi, baze, mărindu-le în același timp aderența la aplicarea pe suport.

Concluzii

1. Au fost obținute mai multe tipuri de bentonite organofile utilizînd diferite tipuri de tenside cationice indigene.
2. Unele tipuri de bentonite organofile au fost testate ca aditivi în cerneluri, firnisuri, vopsele.
3. Cercetările efectuate au demonstrat că bentonitele organofile tip Cosintam 403 pot înlocui în peliculogene bentonele de import.

Bibliografie

1. SIMPSON, J. P., Journal of petroleum Technology, dec. 1961, p. 1177—83.
2. MIHALIUK, R. V., Issledovanie organofilnih bentonitov, Avtoref. diss. izd-vo AN U.R.S.S., 1958.
3. OVCEARENKO, F., Gidrofilnosti glin i glinistih mineralov. Izd. Akad. Nauk. Ukrainskoi S.S.R., Kiev, 1961.
4. * * * Brevet R.S.R. 60.311
5. ILIUȚĂ, I., DRIMUȘ, I. și PREDA M., Rev. Chim. **26**, nr. 11, 1975, p. 908.
6. DRIMUȘ, I., ILIUȚĂ, I. și PREDA M., Rev. Chim. **29**, nr. 1, 1978, p. 17.
7. ILIUȚĂ, I., Rev. Chim., **30**, nr. 4, 1979, p. 342.
8. TISCENKO, D. V., și SMETANINA, S. S., J. Prikl. Him. **38**, nr. 11, 1965, p. 2 549.
9. BONNER, C., Manufacture and application of lubricating greases. Reinhold Publishing Corp. New-York, 1964.
10. * * * Brevet Franța nr. 1.563.657, 1969.

Intrat în redacție: 6. III. 1980

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI PRODUS CHIMIC PENTRU COMPACTAREA TERENURILOR

Brevet R.S.R. Nr. 73 084

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui produs chimic pentru compactarea terenurilor, cu largă utilizare în construcția rutieră, construcția de platforme industriale închise sau deschise, aerodromuri, îmbunătățiri funciare și care prezintă proprietăți specifice de compactare a solurilor favorizînd o rapidă îndepărtare a apei din pămîntul tratat.

Procedeul conform invenției extinde gama de materii prime utilizate prin aceea că se supune tratării gudronul acid de la rafinarea uleiului de transformator, cu un amestec de apă și acid sulfuric concentrat, sub agitare.

Avantajul aplicării invenției constă în valorificarea unor deșeuri ale industriei petrochimice și anume, gudroanele de la rafinarea uleiului de transformator.

Dosar: 92 655
Data înregistrării: 26.12.1977
Data publicării: 2.03.1981
Int.Cl²: C 10 C 1/00; A 01 N 1/00
Titular: Întreprinderea „Rafinăria — Ploiești".

LEONARD BADEA
IOAN BELCEA
ADRIAN CUTCUTACHE

Optimizarea concomitentă a bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex

C. Z. 66.012:.34: 66.012.1

Lucrarea tratează descrierea unui model matematic general pentru optimizarea concomitentă a bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex. Modelul este bazat pe conceptul că sistemul este constituit din subsisteme de prelucrare a fluxurilor de materiale și subsisteme de transfer termic. Funcția obiectiv este neliniară și reprezintă beneficiul maxim al sistemului. Restricțiile sînt relații liniare și neliniare reprezentînd bilanțul de materiale pentru fiecare component (specie) și subsistem și bilanțul de energie termică pentru fiecare subsistem de transfer termic. În lucrare se prezintă de asemenea schema de principiu a programului de generare automată a modelelor în cazuri particulare, alegerea metodei de rezolvare și rezolvarea modelelor.

The paper deals with the description of a general mathematical model for the simultaneous optimization of material and heat balances of a complex system. The model is based on the concept that the system consists of subsystems for material stream processing and subsystems for heat transfer. The objective function is nonlinear and represents the maximum benefit of the system. The constraints are linear and nonlinear relations representing the material balance of each component (species) and subsystem and the heat balance of each heat transfer subsystem. In the paper, a simplified flow chart of the program for automatic generation of models in particular cases, selection of the solving method and solving of models, is also presented.

В работе описывается общая математическая модель одновременной оптимизации материальных и теплоэнергетических балансов комплексной системы. Модель базируется на представлении о том, что система состоит из подсистем переработки материальных потоков и подсистем тепловой передачи. Функция объектив является нелинейной и представляет максимальную полезность системы. Запреты являются линейнымие нелинейными отношениями, представляющими материальный баланс для каждого компонента и подсистемы и баланс тепловой энергии для каждой подсистемы тепловой передачи. В работе также представлены принципиальная схема программы автоматического генерирования моделей в частных случаях, выбор метода решения и решение моделей.

Rolul important pe care optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică îl are pentru dimensionarea tehnologică a instalațiilor, pe de o parte, și dificultățile de calcul întîlnite în cazurile cînd sistemele respective sînt constituite din subsisteme interdependente, pe de altă parte, justifică atenția deosebită care se acordă acestei probleme.

În cadrul acestei lucrări se prezintă un model matematic general pentru optimizarea concomitentă a bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex și se descrie un program bazat pe inteligență artificială care permite generarea automată a modelelor în cazuri particulare. Lucrarea constituie o dezvoltare a două lucrări publicate recent care se referă la un model liniar pentru optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică [1] și respectiv la o aplicație a inteligenței artificiale la generarea automată a modelelor pentru optimizarea bilanțurilor de materiale în cazuri particulare [2].

Modelul se bazează pe conceptul că sistemul, în cazul general, este constituit din N subsisteme de prelucrare a fluxurilor de materiale și din ME subsisteme de transfer termic.

În figura 1 sînt reprezentate două subsisteme de prelucrare j, j' și două subsisteme de transfer termic t, t'.

Un subsistem de prelucrare j poate fi alimentat cu fluxuri de materiale provenite din exteriorul sistemului

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică, București
Mat. IOAN BELCEA și ing. ADRIAN CUTCUTACHE, Centrul de calcul al Ministerului Industriei chimice, București.

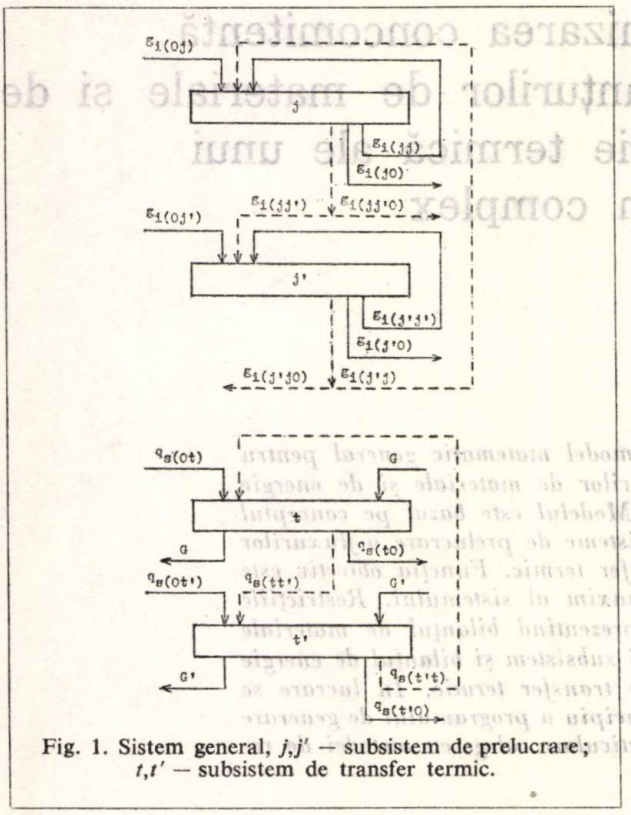


Fig. 1. Sistem general, j,j' — subsistem de prelucrare; t,t' — subsistem de transfer termic.

($g_{i(0j)}$) reprezentînd materii prime proaspete, fluxuri de materiale rezultate de la toate celelalte subsisteme ($g_{i(j'j)}$) reprezentînd produse intermediare sau materii prime netransformate şi fluxuri de materiale recirculate ($g_{i(jj)}$) reprezentînd, de asemenea, produse intermediare sau materii prime netransformate.

Din fiecare subsistem de prelucrare pot rezulta fluxuri de materiale care sînt distribuite în exteriorul sistemului ($g_{i(j0)}$) reprezentînd produse finite, fluxuri de materiale care sînt distribuite la toate celelalte subsisteme ($g_{i(jj')}$) sau în exteriorul sistemului ($g_{i(jj'0)}$) şi fluxuri de materiale recirculate ($g_{i(jj)}$) reprezentînd produse intermediare sau materii prime netransformate.

Oricare flux de materiale poate fi constituit dintr-un amestec de componenţi (specii) i ($i = A, B, \ldots, W$).

Subsistemul de prelucrare poate fi un subsistem de transformare care realizează transformarea componenţilor care îl alimentează în alţi componenţi, un subsistem de separare care realizează separarea fluxurilor de materiale care îl alimentează în alte fluxuri sau un subsistem mixt (de transformare şi separare) care are proprietăţile ambelor feluri de subsisteme [3].

Subsistemul de transfer termic t realizează încălzirea sau răcirea fluxurilor de materiale care alimentează subsistemele de prelucrare sau rezultă din acestea. Prin acesta poate trece oricare flux de materiale care alimentează un subsistem de prelucrare sau rezultă din acesta (G).

În subsistemul de transfer termic t poate intra agent termic provenit din exteriorul sistemului ($q_{s(0t)}$) sau agent termic provenit de la toate celelalte subsisteme de transfer termic ($q_{s(t't)}$).

Din fiecare subsistem de transfer termic t poate ieşi agent termic care este distribuit în exteriorul sistemului ($q_{s(t0)}$) şi agent termic care este distribuit la toate celelalte subsisteme de transfer termic ($q_{s(tt')}$).

Oricare agent termic reprezintă un flux de materiale constituit din componentul s.

Modelul matematic general pentru optimizarea concomitentă a bilanţurilor de materiale şi de energie termică ale unui sistem complex este constituit din funcţia obiectiv:

$$f_b(\text{opt}) = \max \Bigg[\sum_i \sum_{j=1}^{N} v_{gi(j0)}\, g_{i(j0)} + \sum_i \sum_{j=1}^{N} \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{N} v_{gi(jj'0)}\, g_{i(jj'0)} - \sum_{j=1}^{N} v'_{Sgo_{i(j)}} \sum_i g^0_{i(j)} \left(\sum_i g_{i(j)} \Big/ \sum_i g^0_{i(j)} \right)^{a_j} - \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{j-1} \sum_{k(jj')} v'_{Sgi(jj')k(jj')} \sum_i g_{i(jj')k(jj')} - \sum_i \sum_{j=1}^{N} v_{gi(0j)}\, g_{i(0j)} + \sum_s \sum_{l=1}^{ME} v_{qs(l0)} q_{s(l0)} - \sum_s \sum_{i=1}^{ME} \sum_{\substack{t'=1 \\ t' \neq t}}^{ME} v'_{qs(tt')}\, q_{s(tt')} - \sum_{l=1}^{ME} v'_{Qo_{s(l)}} Q^0_{s(l)} \left(Q_{s(l)} / Q^0_{s(l)} \right)^{a_t} - \sum_s \sum_{i=1}^{ME} v_{qs(0t)}\, q_{s(0t)} \Bigg] \tag{1}$$

$i = A, B, \ldots, W$

$s = A', B', \ldots, W'$

$j, j' = 1, 2, \ldots, N$

$t,t' = 1E, 2E, \ldots, ME$

$k(jj') = 1,2, \ldots, K$

şi restricţiile:

$$g_{i(j)} = g_{i(0j)} + \sum_{j'=1}^{N} g_{i(j'j)} + g_{i(jj)} \tag{2.1.1}$$

$$\sum_i g_{i(j)} = \sum_i g_{i(0j)} + \sum_i \sum_{j'=1}^{N} g_{i(j'j)} + \sum_i g_{i(jj)} \tag{2.1.2}$$

$$g_{i(jj)} = c_{i(jj)} \sum_i g_{i(j)} = \tag{2.2.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(jj)}\, g_{i'(j)} = \tag{2.2.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(jj)}\, g_{i(j)} \tag{2.2.3}$$

$$g_{i(jj')} + g_{i(jj'0)} = \left(c_{i(jj')} + c_{i(jj'0)} \right) \sum_i g_{i(j)} = \tag{2.3.1}$$

$$= \left(c^{(i')}_{i(jj')} + c^{(i')}_{i(jj'0)} \right) g_{i'(j)} = \tag{2.3.2}$$

$$= \left(c^{(i)}_{i(jj')} + c^{(i)}_{i(jj'0)} \right) g_{i(j)} \tag{2.3.3}$$

$$g_{i(j0)} = c_{i(j0)} \sum_i g_{i(j)} = \tag{2.4.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(j0)}\, g_{i'(j)} = \tag{2.4.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(j0)}\, g_{j(j)} \tag{2.4.3}$$

$$g_{i(j)} = h_{i(j)} \sum_i g_{i(j)} = \quad (2.5.1)$$

$$= g_{i(0j)} \Big/ h^{(i)}_{i(j)} \quad (2.5.2)$$

$$g_{i(jj')k(jj')} \Big/ \sum_i g_{i(jj')k(jj')} = g_{i(jj'0)k(jj')} \Big/ \sum_i g_{i(jj'0)k(jj')} \quad (2.6)$$

$$Q_{s(t)} = \sum_s u_{s(0t)} q_{s(0t)} + \sum_s \sum_{t'=1}^{ME} u_{s(t't)} q_{s(t't)} -$$

$$- \sum_s \sum_{t'=1}^{ME} u_{s(tt')} q_{s(tt')} - \sum_s u_{s(t0)} q_{s(t0)} \quad (2.7)$$

$$Q_{s(t)} = \sum_i \sum_{j=1}^{N} \Delta u_{i(0j)(t)} g_{i(0j)} + \sum_i \sum_{j=1}^{N} \Delta u_{i(jj)(t)} g_{i(jj)} +$$

$$+ \sum_i \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \Delta u_{i(j'j)(t)} g_{i(j'j)} +$$

$$+ \sum_i \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \Delta u_{i(j'j0)(t)} g_{i(j'jj)} +$$

$$+ \sum_i \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \Delta u_{i(jj')(t)} g_{i(jj')} +$$

$$+ \sum_i \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \Delta u_{i(jj'0)(t)} g_{i(jj'0)} +$$

$$+ \sum_i \sum_{j=1}^{N} \Delta u_{i(j0)(t)} g_{i(j0)} \quad (2.8)$$

$$\sum_s q_{s(0t)} + \sum_s \sum_{t'=1}^{ME} q_{s(t't)} = \sum_s q_{s(t0)} + \sum_s \sum_{t'=1}^{ME} q_{s(tt')} \quad (2.9)$$

$$G = \text{constant} \quad (2.10)$$

$i = A, B, \ldots, W$
$i' = A$ sau B sau ... sau W
$s = A', B', \ldots, W'$
$j, j' = 1, 2, \ldots, N$
$j \neq j'$
$t, t' = 1E, 2E, \ldots, ME$
$t \neq t'$
$k(jj') = 1, 2, \ldots, K$

unde: f_b (opt) este beneficiul maxim al sistemului exprimat ca diferenţa dintre valoarea produselor finite, produselor intermediare şi energiilor rezultate şi suma cheltuielilor pentru operarea subsistemelor, recircularea fluxurilor de materiale şi pentru cumpărarea materiilor prime şi energiilor necesare;

$g_{i(j)}$ — cantitatea componentului i care alimentează subsistemul j;

$\sum_i g_{i(j)}$ — cantitatea totală a componenţilor i care alimentează subsistemul j (capacitatea subsistemului j);

$\sum_i g^0_{i(j)}$ — capacitatea de referinţă a subsistemului j;

$g_{i(0j)}$ — cantitatea componentului i care alimentează subsistemul j şi provine din exteriorul sistemului;

$g_{i(jj)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din subsistemul j şi este recirculată;

$g_{i(jj')}$ — cantitatea componentului i care rezultă din subsistemul j şi alimentează subsistemul j';

$\sum_i g_{i(jj')k(jj')}$ — cantitatea fluxului de materiale $k(jj')$ constituit din componenţi i care rezultă din subsistemul j şi alimentează subsistemul j';

$g_{i(jj'0)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din subsistemul j şi este distribuită în exteriorul sistemului ca produs intermediar;

$g_{i(jj')k(jj')}$, $g_{i(jj'0)k(jj')}$ — cantitatea componentului i a fluxului de materiale $k(jj')$ care rezultă din subsistemul j şi alimentează subsistemul j', respectiv care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs intermediar;

$g_{i(j_0)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din subsistemul j şi este distribuită în exteriorul sistemului ca produs finit;

$c_{i(jj)}, c_{i(jj')}, c_{i(jj'0)}, c_{i(j_0)}$ — fracţia de transformare şi separare în subsistemul j, la o trecere, a cantităţii totale a componenţilor i care alimentează subsistemul în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează subsistemul j', care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs intermediar şi care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs finit;

$c^{(i')}_{i(jj)}$, $c^{(i')}_{i(jj')}$, $c^{(i')}_{i(jj'0)}$, $c^{(i')}_{i(j0)}$ — fracţia de transformare şi separare în subsistemul j, la o trecere, a cantităţii componentului i' care alimentează subsistemul în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează subsistemul j', care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs intermediar şi care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs finit;

$c^{(i)}_{i(jj)}$, $c^{(i)}_{i(jj')}$, $c^{(i)}_{i(jj'0)}$, $c^{(i)}_{i(j0)}$ — fracţia de separare în subsistemul j, la o trecere, a cantităţii componentului i care alimentează subsistemul în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează subsistemul j', care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs intermediar şi care este distribuită în exteriorul sistemului ca produs finit;

$h_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea componentului i şi cantitatea totală a componenţilor i care alimentează subsistemul j;

$h^{(i)}_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea componentului i care provine din exteriorul sistemului şi cantitatea componentului i care alimentează subsistemul j;

$Q_{s(t)}$ — cantitatea totală a energiei termice transferată în subsistemul t (capacitatea de transfer termic a subsistemului t);

$Q^0_{s(t)}$ — cantitatea de referinţă a energiei termice transferată în subsistemul t;

$q_{s(0t)}$, $q_{s(t't)}$ — cantitatea agentului termic s care intră în subsistemul t şi provine din exteriorul sistemului, respectiv de la subsistemul t';

$q_{s(t_0)}$, $q_{s(tt')}$ — cantitatea agentului termic s care iese din subsistemul t şi este distribuită în exteriorul sistemului, respectiv la subsistemul t';

$u_{s(0t)}$, $u_{s(t't)}$, $u_{s(t_0)}$, $u_{s(tt')}$ — entalpiile unităţii cantităţii $q_{s(0t)}$, respectiv $q_{s(t't)}$, $q_{s(t_0)}$, $q_{s(tt')}$;

$\Delta u_{i(0j)}(t)$, $\Delta u_{i(jj)}(t)$, $\Delta u_{i(j'j)}(t)$, $\Delta u_{i(j'j_0)}(t)$, $\Delta u_{i(jj')}(t)$, $\Delta u_{i(jj'_0)}(t)$, $\Delta u_{i(j_0)}(t)$ — diferența dintre entalpiile unității cantității $g_{i(0j)}$, respectiv $g_{i(jj)}$, $g_{i(j'j)}$, $g_{i(j'j_0)}$, $g_{i(jj')}$, $g_{i(jj'_0)}$, $g_{i(j_0)}$ la ieșirea din subsistemul t și intrarea în acesta;

$v_{gi(j_0)}$, $v_{gi(jj'_0)}$, $v_{gi(0j)}$ — prețul de vînzare a unității cantității $g_{i(j_0)}$, respectiv $g_{i(jj'_0)}$, $g_{i(0j)}$;

$v_{qs(t_0)}$, $v_{qs(0t)}$ — prețul de vînzare a energiei unității cantității $q_{s(t_0)}$, respectiv $q_{s(0t)}$;

$v'_{Sg^0i(j)}$ — cheltuielile de operare în subsistemul j a unității capacității de referință $\sum_i g^0_{i(j)}$;

$v'_{Q^0s(t)}$ — cheltuielile de operare în subsistemul t a unității capacității de referință $Q^0_{s(t)}$;

$v'_{Sgi(jj')k(jj')}$, $v_{qs\,(tt')}$ — cheltuielile suplimentare de operare pentru recircularea unității cantității $\sum_i g_{i(jj')k(jj')}$, respectiv $q_{s(tt')}$;

a_j, a_t — coeficientul de ridicare la scară a cheltuielilor de operare pentru cantitatea de referință $\sum_i g_{i(j)}$, respectiv $Q^0_{s(t)}$;

G — oricare dintre cantitățile $g_{i(0j)}$, $g_{i(jj)}$, $g_{i(jj')}$, $g_{i(jj'_0)}$, $g_{i(j'j)}$ sau sume ale acestora.

Ecuațiile (2.1.1)—(2.5.2) reprezintă bilanțul de materiale al subsistemelor de prelucrare pentru fiecare component.

Ecuațiile (2.2.1), (2.2.2), (2.3.1), (2.3.2), (2.4.1), (2.4.2), (2.5.1) se referă la subsistemul de transformare și separare, iar ecuațile (2.2.3), (2.3.3), (2.4.3), (2.5.2) la subsistemul de separare.

Ecuațiile (2.6) exprimă condiția identității compoziției fluxului de materiale care rezultă dintr-un subsistem și poate alimenta alt subsistem sau poate fi distribuit în exteriorul sistemului ca produs intermediar [4, 5].

Ecuațiile (2.7), (2.8) reprezintă bilanțul de energie termică al subsistemelor de transfer termic. Pentru ca ecuația (2.7) să se verifice este obligatoriu să existe cel puțin cîte o cantitate de agent termic $q_{s(0t)}$ și $q_{s(t_0)}$ [6].

Prin convenție în restricțiile (2.7), (2.8) se atribuie semnul plus cantităților de energie termică a agenților termici care alimentează un subsistem de transfer termic și semnul minus cantităților de energie a agenților termici care sînt evacuate din acestea.

Ecuațiile (2.9) reprezintă bilanțul de materiale al agenților termici.

Deoarece funcția obiectiv (1) și restricțiile (2.6) sînt neliniare rezolvarea modelului constituie o problemă de programare neliniară.

Analizînd modelul matematic descris se constată că acesta are următoarele proprietăți:

— sistemul la care se referă constituie un caz general, cu complexitate maximă, în care se încadrează practic oricare alt sistem care constituie un caz particular;

— fiecărei constante a modelului îi corespund anumite necunoscute și fiecărei necunoscute îi corespund anumite relații;

— atunci cînd fluxurile de materiale $k(jj')$ sînt constituite fiecare din cîte un component restricțiile (2.6) devin 1=1 și sistemul de restricții (2.1.1)—(2.10) devine un sistem de ecuații liniare;

— atunci cînd coeficienții a_j, a_t au valoarea 1 funcția obiectiv (1) devine liniară;

— dacă sistemul de restricții (2.1.1)—(2.10) nu are nici un grad de libertate modelul devine un sistem de n ecuații cu n necunoscute și are deci o soluție unică.

Aceste proprietăți ale modelului general permit elaborarea unui program care generează automat modelul matematic pentru optimizarea concomitentă a bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex într-un caz particular și alege metoda de rezolvare a acestuia în funcție de complexitatea sa printr-un algoritm de programare neliniară, programare liniară sau rezolvare a sistemelor de n ecuații cu n necunoscute.

În figura 2 este reprezentată schema de principiu a programului de generare, alegere a metodei de rezolvare și rezolvare a modelelor pentru optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică ale sistemelor complexe.

În etapa de introducere a datelor se realizează citirea și memorarea acestora. Datele sînt reprezentate de constantele problemei și de informații privind existența fluxurilor de materiale și de energie termică provenite din exteriorul sistemului. Fiecare dată este formată dintr-un indicator pentru identificarea tipului acesteia, indici de componenți, indici de subsistem, un indice de flux, un indicator pentru desemnarea mărimilor necunoscute și valorile mărimilor care nu constituie necunoscute. În această etapă se verifică respectarea sintaxei de descriere a datelor (textul de identificare și numărul de indici), condiția de nenegativitate a indicilor și condiția de nerepetare a definirii unei date.

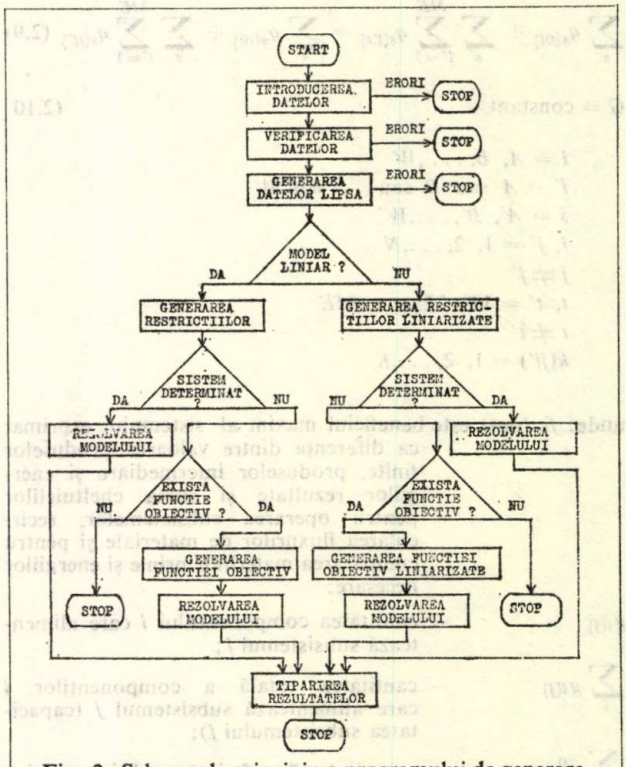


Fig. 2. Schema de principiu a programului de generare, alegere a metodei de rezolvare și rezolvare a modelelor pentru optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică.

În etapa de verificare a corectitudinii datelor se aplică principiul conservării masei pentru constantele de transformare şi/sau de separare atunci cînd acestea sînt exprimate în unităţi de masă.

În etapa de generare a datelor lipsă se verifică dacă pentru fiecare dată existentă sînt toate datele corelate cu aceasta şi dacă sînt informaţii contradictorii. Datele lipsă se consideră necunoscute ale modelului şi se generează ca atare.

Erorile găsite în etapele descrise conduc la oprirea programului.

Analiza liniarităţii modelului constă în verificarea existenţei constantelor de tipul $c_{i(jj'0)}$, $c^{(i')}_{i(jj'0)}$ şi $c^{(i)}_{i(jj'0)}$ care conduc la restricţii neliniare şi a coeficienţilor a_j şi a_t care conduc la o funcţie obiectiv neliniară.

Dacă modelul este liniar se generează restricţiile acestuia în conformitate cu modelul general. Fiecare relaţie a modelului general conduce, pe baza datelor existente, la generarea relaţiilor particulare respective.

Dacă numărul de ecuaţii este egal cu numărul de necunoscute modelul este determinat şi se rezolvă cu ajutorul unui algoritm bazat pe metoda Gauss-Jordan. Posibilitatea ca datele problemei să fie supradeterminate (prin existenţa unui număr mai mare de ecuaţii decît de necunoscute) este exclusă datorită analizelor logice efectuate în etapele anterioare.

Dacă numărul de ecuaţii este mai mic decît numărul de necunoscute adică dacă există o subdeterminare a datelor problemei există grade de libertate şi este posibilă obţinerea unei soluţii optime cu condiţia să existe o funcţie obiectiv.

Analiza existenţei funcţiei obiectiv implică verificarea existenţei a cel puţin uneia dintre constantele funcţiei obiectiv a modelului general ($v_{gi(j0)}$, $v_{gi(jj'0)}$, $v_{gi(0j)}$, $v_{qs(i0)}$, $v_{qs(0t)}$, $v'_{Sgoi(j)}$, $v'_{Qos(t)}$, $v'_{Sgi(jj')k(jj')}$, $v_{qs(tt')}$).

Pe baza constantelor existente se generează funcţia obiectiv a modelului. Valoarea constantelor lipsă ale funcţiei obiectiv se consideră zero.

Rezolvarea modelului se face cu un algoritm de programare liniară bazat pe metoda Simplex.

În etapa de generare a restricţiilor liniarizate se generează ca atare restricţiile liniare şi sub formă liniarizată restricţiile neliniare.

Dacă sistemul de ecuaţii liniarizate este determinat se rezolvă modelul cu un algoritm de rezolvare a sistemelor de n ecuaţii neliniare cu n necunoscute. Algoritmul se bazează pe liniarizarea succesivă a relaţiilor neliniare şi rezolvarea sistemului de ecuaţii cu ajutorul unui algoritm bazat pe metoda Gauss-Jordan pînă cînd rezultatele obţinute la un moment dat coincid cu cele anterioare.

Dacă sistemul de ecuaţii liniarizate este nedeterminat se analizează existenţa funcţiei obiectiv prin verificarea existenţei a cel puţin uneia dintre constantele funcţiei obiectiv a modelului general.

Pe baza constantelor funcţiei obiectiv se generează funcţia obiectiv liniarizată sau liniară atunci cînd lipsesc coeficienţii a_j şi a_t.

Rezolvarea modelului se face cu un algoritm de programare neliniară. Algoritmul se bazează pe liniarizarea succesivă a relaţiilor neliniare şi rezolvarea modelului liniarizat cu ajutorul unui algoritm bazat pe metoda Simplex pînă cînd rezultatele obţinute la un moment dat coincid cu cele anterioare [7].

Bibliografie

1. BADEA, L., CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 32, 1981, p. 537.
2. BADEA, L., BELCEA, I., Rev. Chim., 31, 1980, p. 461.
3. BADEA, L., Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe, Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
4. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Complex Flowsheet by Nonlinear Programming", paper presented to the 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation (CHISA '78), Praha, August 21—25, 1978.
5. BADEA, L., Rev. Chim., 29, 1978, p. 841.
6. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 31, 1980, p. 895.
7. BELCEA, I., Rev. Chim., 30, 1979, p. 57.

Intrat în redacţie 13.IV.1981

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA UNOR CONCENTRATE DE PĂMÎNTURI RARE

Brevet R.S.R. Nr. 73 070

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor concentrate de pămînturi rare, axat pe fabricarea îngrăşămintelor complexe, prin descompunerea cu acid azotic a minereurilor fosfatice şi separarea azotatului de calciu prin cristalizare.

Conform invenţiei se utilizează ca agent de precipitare amoniacul gazos, realizînd precipitarea la pH = 1,5, viteza de barbotare a gazului fiind de 150—170 Nm^3 $NH_3/m^3 \cdot h$ şi temperatura de lucru de 90—120°C; se prelucrează în continuare preconcentratul de fosfaţi de pămînturi rare prin dizolvarea lui ca acid azotic 50—65%, separarea prin filtrare sau decantare a rezidului insolubil în acid, separarea elementelor pămînturilor rare din soluţie azotică sub formă de oxalaţi, prin adaos de acid oxalic 10—12% sau oxalat de sodiu 3%, conversia oxalaţilor de pămînturi rare în suspensie apoasă la hidroxizi de pămînturi rare prin reacţie cu NaOH concomitent cu recuperarea şi reciclarea în proces a agentului de precipitare a oxalaţilor.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— permite recuperarea elementelor pămînturilor rare existente în apatita de Kola în cadrul fabricării îngrăşămintelor complexe de tip nitrofosforic, sub forma unor preconcentrate de fosfaţi de pămînturi rare, cu randamente de 81—84%;

— evită impurificarea soluţiilor fosfonitrice cu produse străine care deranjează fabricarea îngrăşămintelor complexe;

— realizează purificatea acestor produse de elementele însoţitoare cu randamente de 92—94%.

Dosar: 98 903
Data înregistrării: 11.10.1979
Int. Cl²: C 01 F 17/00
Titular: Institutul de cercetări chimice, Bucureşti.
Data publicării: 30.03.1980

LAURENȚIU FILIPESCU
FLORIN EM. DANEȘ
IOAN COSTEA

Criteriu de selecție a cristalizoarelor industriale

C. Z. 66.065.52

Datele publicate asupra distribuției granulometrice a particulelor produse în cristalizoarele standard au arătat că acestea urmează funcții de distribuție normale, log-normale sau chi-pătrat. Între anumite limite, parametrii de funcționare ai cristalizorului nu modifică tipul distribuției granulometrice, ci numai forma distribuției. Luînd în considerație această particularitate, a fost dezvoltat un nou criteriu de selecție a echipamentului optim proiectat pentru un proces de cristalizare dat. Bazat pe calculul permeabilității stratului granular în funcție de tipul de distribuție granulometrică cu ajutorul relației Carman-Kozeny, acest criteriu necesită numai date privind creșterea cristalelor și poate fi utilizat în contextul celorlalte criterii uzuale de selecție a cristalizoarelor industriale.

Published data on crystal size distribution produced by standard industrial crystallizers show normal, log-normal or chi-square distributions. Within certain limits the operational parameters of the crystallizer do not alter the distribution type, but change the crystal size distribution form. Taking advantage of this peculiarity, a new criterion for selecting suitable designed equipment has been developed. Based on granular bed permeability as a function of crystal size distribution type, calculated with Carman-Kozeny relation, this criterion requires only data on crystal growth and may be used along with the other common selecting criteria.

Опубликованные данные о гранулометрическом распределении частиц, образующихся в стандартных кристаллизаторах показывают, что эти частицы имеют нормальные, log-*нормальные или* chi-*квадратные функции распределения. В определенных пределах параметры работы кристаллизатора не изменяют тип распределения гранулометрического состава, а только форму распределения. Учитывая такую особенность был развит новый критерий выбора оптимального оборудования для заданного процесса кристализации. На основе расчета проницаемости гранулярного слоя в зависимости от типа гранулометрического распределения с помощью соотношения Карман-Козени, этот критерий требует данных только о росте кристаллов и может быть использован в контексте других, общепринятых критериев выбора промышленных кристаллизаторов.*

În practica industrială există un mare număr de cristalizoare, deosebite între ele, mai degrabă prin particularitățile funcțional-constructive, decît prin principiile de operare. După acest ultim criteriu pot fi identificate următoarele tipuri de cristalizoare: discontinue și continue, cu sau fără agitare, cu circulația internă sau externă a suspensiei, cu sau fără clasificarea produsului cristalizat.

Alegerea tipului de utilaj este una dintre problemele cele mai dificile cu care este confruntată proiectarea unei linii de cristalizare la scară industrială. În primul rînd, eficiența procesului este influențată în egală măsură de parametrii cinetici și de caracteristicile mecano-hidrodinamice în care se realizează operația de cristalizare și, ca urmare, experiența acumulată în dimensionarea sistemelor similare este insuficientă. În al doilea rînd, proiectarea unui nou tip de cristalizator necesită un set de date experimentale prea complex pentru a justifica calculul unui singur aparat. În al treilea rînd, proiectarea echipamentului de cristalizare implică utilizarea unor cunoștințe tehnice rezultate din experiența calculului, verificării și recalculării părților componente, astfel încît, chiar producătorii tradiționali în acest domeniu s-au specializat în proiectarea a numai 1—2 tipuri de cristalizoare industriale.

Dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, dr. ing. FLORIN EM. DANEȘ și ing. IOAN COSTEA, Institutul politehnic, București. Facultatea de tehnologie himică.

Din cele expuse rezultă că este mai avantajos ca operaţia de cristalizare să se efectueze într-un cristalizor corect proiectat şi a cărui funcţionare a fost verificată de testul industrial, ajustînd parametrii cinetici ai procesului în scopul obţinerii calităţii dorite a produsului.

Criteriile uzuale de selecţie a tipului de cristalizor sînt legate de dimensiunea şi distribuţia dimensiunilor particulelor produsului final, de adoptarea sistemelor continue sau discontinue şi de modul de realizare a suprasaturaţiei [1—3]. Într-un caz particular, aceste criterii se concretizează ca un set de date favorabile alegerii unui anume tip de cristalizor. Selecţia propriu-zisă este o operaţie de optimizare întrucît soluţiile indicate de fiecare criteriu în parte sînt conflictuale. Astfel un produs cristalin avînd particule cu dimensiune mare şi de puritate avansată rezultă numai în cristalizoare cu productivitate redusă. Mărirea productivităţii implică alegerea sistemelor de cristalizare complexe, cu agitare şi recircularea suspensiei, care au o stabilitate hidrodinamică redusă. La toate acestea se adaugă şi problemele privind stabilitatea termică a produsului cristalizat, încrustarea suprafeţelor de transfer, siguranţa în funcţionare şi dimensionarea echipamentului auxiliar pentru cazul realizării suprasaturaţiei prin reacţie chimică, salifiere sau evaporare a solventului.

Chiar adoptarea unei soluţii de compromis în selecţia celui mai potrivit cristalizator include un set minim de date privind procesul propriu-zis.

Conform datelor publicate de B a m f o r t h [4] fiecărei clase de cristalizoare îi corespunde un anume tip de distribuţie granulometrică a produsului cristalizat. Ca exemplu, în figura 1 sînt prezentate cîteva tipuri de distribuţii obţinute în cristalizoare cu clasificarea produsului finit cu sau fără circulaţie forţată. Compararea datelor este posibilă datorită utilizării coordonatelor reduse:

$$Y = \frac{m_i}{m \lg (l_i/l_{i-1})} \tag{1}$$

$$X = \frac{1}{\sigma_i} \lg (l_i/\bar{l}) \tag{2}$$

unde m_i este masa particulelor din clasa i, cu dimensiunea cuprinsă între l_i şi l_{i-1}, m — masa totală de particule luată în calcul, $\bar{l}$ — diametrul mediu al distribuţiei, σ_i — dispersia dimensiunii particulelor. Mărimile m, l şi $\bar{\sigma}_i$ au fost calculate cu relaţiile:

$$\lg \bar{l} = \frac{\sum_1^N m_i \lg l_i}{\sum_1^N m_i} \tag{3}$$

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_1^N m_i(\lg l_i - \lg \bar{l})^2}{\sum_1^N m_i} \tag{4}$$

$$m = \sum_1^N m_i \tag{5}$$

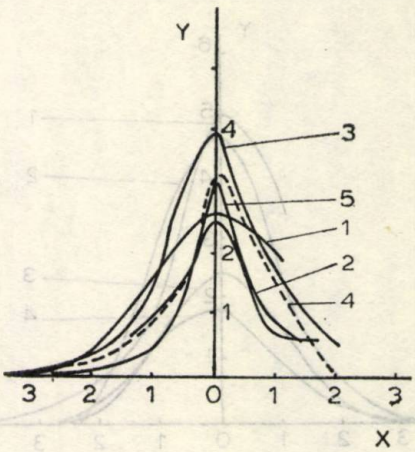


Fig. 1. Tipuri de distribuţii obţinute în cristalizoarele industriale:
1 — $(NH_4)_2SO_4$ — cristalizor clasificator; *2* — $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — cristalizator clasificator; *3* — $(NH_4)_2SO_4$ — cristalizator clasificator cu circulaţie forţată; *4* — Na_2SO_4 — cristalizator clasificator cu circulaţie forţată; *5* — KCl — cristalizator cu recircularea suspensiei.

Din figura 1 rezultă că pentru aparatele cu clasificarea produsului cristalizat se obţin distribuţii de tip lognormale (curbele *1* şi *2*), iar pentru cristalizoarele cu clasificare şi circulaţie forţată a soluţiei, precum şi pentru cele cu recircularea suspensiei se obţin distribuţii tip chi-pătrat. Tipul de distribuţie se observă prin comparare cu figura 2. Pentru cristalizoarele cu agitare perfectă fără clasificarea produsului cristalizat R a n d o l p h şi L a r s o n [5] au găsit o distribuţie de tip gamma.

Avînd în vedere corespondenţa mod de operare—tip de distribuţie, şi faptul că între anumite limite parametrii cinetici modifică numai forma, fără a altera tipul distribuţiei, această lucrare introduce un nou criteriu de selecţie a cristalizoarelor industriale, bazat pe aproximarea permeabilităţii stratului granular ca funcţie de tipul distribuţiei granulometrice. Acest criteriu nu este decisiv, ci trebuie estimat în contextul celorlalte criterii de selecţie.

1. Caracterizarea stratului granular

Rezistenţa specifică a unui strat granular împachetat „întîmplător" este dată de ecuaţia Carman-Kozeny [6]:

$$\alpha = \frac{5\ (1 - \varepsilon)^2 S^2}{\rho \varepsilon^3} \tag{6}$$

în care ε este porozitatea stratului, S — suprafaţa specifică a granulelor şi ρ — densitatea granulelor.

Porozitatea şi suprafaţa specifică a stratului granular sînt determinate de parametrii distribuţiei dimensiunii particulelor produsului cristalizat. Ca urmare parametrul $\alpha\rho$ caracterizează influenţa modului de conducere a procesului de cristalizare (tipul de cristalizor) asupra rezistenţei la filtrare a produsului final.

Porozitatea straturilor de particule egale depinde de tipul de împachetare şi este independentă de dimensiunea particulelor. Pentru împachetări întîmplătoare porozitatea se determină experimental [7]. În cazul particulelor neegale porozitatea depinde de forma particulelor, de raportul dintre cele mai mari şi

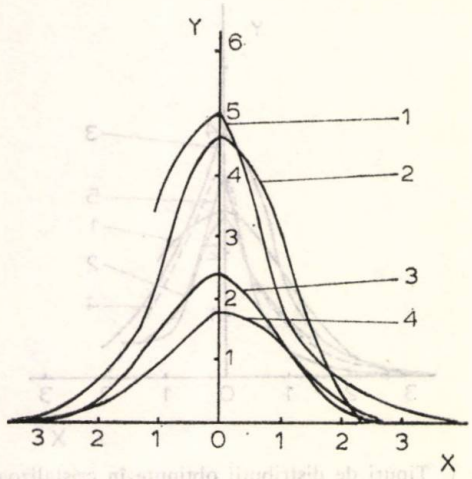


Fig. 2. Tipuri de distribuţii studiate experimental: *1* — chi-pătrat ($\nu = 1$); *2* — chi-pătrat ($\nu = 128$); *3* — lognormală; *4* — gamma.

cele mai mici dimensiuni şi de compoziţia procentuală a amestecului. Pentru amestecuri binare şi ternare împachetate întîmplător porozitatea se poate calcula numai impunînd restricţia ca stratul să aibă densitatea maximă. Se apreciază că pentru precipitatele cristaline cel mai probabil model de împachetare este cel de împachetări întîmplătoare strînse ($\varepsilon = 0{,}35-0{,}37$) [8—9].

Calculul suprafeţei specifice a stratului granular se bazează pe cunoaşterea tipului de distribuţie şi a parametrilor caracteristici ai acesteia.

2. Date experimentale şi metode de calcul

a. *Tipuri de strat granular.* Pentru compunerea unor straturi polidisperse s-au utilizat 17 fracţiuni granulometrice formate din particule sferice de bronz. Diametrul inferior D_{i-1} şi cel superior D_i al fracţiunii $i(i \in [1,17])$ (fracţiunile fiind numerotate în ordinea crescătoare a mărimii sferelor) sînt date de relaţiile:

$$\lg D_i = 1{,}7 + 0{,}05\, i, \quad i = 0{,}1{,}2 \ldots{,}6 \tag{7}$$

$$\lg D_i = 1{,}4 + 0{,}1\, i, \quad i = 7{,}8 \ldots{,}17 \tag{8}$$

Raportul dintre diametrul maxim ($D_{17} = 1250$ mm) şi cel minim ($D_0 = 50$ mm) este 25, iar raportul D_i/D_{i-1} este $10^{0{,}05} = 1{,}122$ pentru primele 6 fracţiuni şi $10^{0{,}1} = 1{,}259$ pentru ultimele fracţiuni, aşa încît fracţiunile se pot considera monodisperse (dispersia medie logaritmică: 0,0144 şi 0,0287, pentru primele şi ultimele fracţiuni, poate fi aproximată prin zero).

S-au preparat, prin amestecarea şi omogenizarea fracţiunilor monodisperse, 22 straturi polidisperse a căror distribuţie granulometrică urmează trei tipuri diferite: exponenţială cu $j \in [1; 7]$, lognormală cu $j \in [1; 7]$ şi chi-pătrat cu $j \in [1; 8]$. Parametrii diferitelor distribuţii au fost variaţi între astfel de limite încît să fie satisfăcute următoarele două cerinţe:

— prepararea fiecărui strat polidispers să utilizeze cantităţi suficient de mari din mai multe clase granulometrice;

— cantitatea teoretică de granule cu dimensiunile sub 50 μm să nu depăşească 0,1% din masa totală a stratului polidispers, iar cantitatea teoretică de granule peste 1200 μm să nu depăşească 1% din aceeaşi masă totală.

Deoarece majoritatea particulelor cristaline sînt nedeformabile rezultatele privind permeabilitatea stratului granular nu sînt afectate de natura materialului testat. Alegerea particulelor de bronz uşurează foarte mult testul experimental. În cazul fiecărui tip de strat, parametrii distribuţiei au fost variaţi după cum urmează:

— *Distribuţia exponenţială.* Justificată şi studiată în monografia lui Randolph şi Larson [5], această distribuţie implică o densitate de distribuţie de tip exponenţial în baza „densitatea populaţiilor de particule" după dimensiunea lor:

$$f_n(D) \sim \exp.(-aD) \tag{9}$$

de unde o distribuţie tip gamma-trei a masei m a particulelor după dimensiunea lor D, funcţia integrală (cumulativă) de distribuţie fiind:

$$F_m(D) = 6^{-1} \int_0^{aD} x^3 \exp(-x)\, \mathrm{d}x \tag{10}$$

unde parametrul a este inversul modulului distribuţiei după număr a dimensiunii particulelor ($a = 1/G\tau$, τ şi G fiind timpul de staţionare şi respectiv viteza de creştere în cristalizorul cu agitare perfectă, conform [5]). Pentru straturile polidisperse A_j, $j = 1{,}2 \ldots 7$, mărimea a (în microni) a luat valorile date de relaţia:

$$\lg a = -1{,}5 - 0{,}1\, j \tag{11}$$

— *Distribuţia lognormală.* Frecvent utilizată în descrierea empirică a distribuţiilor granulometrice, aceasta este o distribuţie gaussiană (normală) a numărului de particule după logaritmul dimensiunilor, ceea ce duce la următoarea funcţie integrală de distribuţie a maselor după logaritmul zecimal, $L = \lg D$, al dimensiunii:

$$F_m(D) = (2\pi)^{-0{,}5} \int_0^{(L-d)/b-3b\ln 10} \exp(-x^2/2)\, \mathrm{d}x \tag{12}$$

unde d este media logaritmică după număr a lui D, iar b este abaterea standard logaritmică după număr a lui D. Pentru straturile B_j, $j = 1, 2, \ldots 7$, b a fost menţinut, constant, iar valoarea lui d a fost variabilă:

$$b = 1/6 \tag{13a}$$

$$d = 1{,}9 + 0{,}1\, \mathrm{j} \tag{13b}$$

— *Distribuţia chi-pătrat.* Această distribuţie nu a mai fost folosită în descrierea granulometriei straturilor particulate, însă prezintă avantajul unei mari varietăţi de forme: la medii şi dispersii egale momentele centrate reduse de ordin superior variază cu parametrul ν (numărul de grade de libertate). Distribuţia a fost folosită în forma:

$$F_m(D) = \int_{x=0}^{x=xj} f_m(x)\mathrm{d}x \Big/ \int_{x=0}^{x=\infty} f_m(x)\mathrm{d}x \tag{14a}$$

în care densitatea de distribuţie a masei după dimensiunea particulei este:

$$f_m(x) = x^{\nu/2-1}\ 2^{\nu/2}\ [\exp\ (-x/2)]/\Gamma(\nu/2) \qquad (14b)$$

funcția $\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)$ fiind $\Gamma = \sqrt{\Pi}$ pentru $\nu = 1$ și $\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right) = \left(\frac{\nu}{2} - 1\right)!$ pentru ν par.

Pentru straturile D_j, $j = 1,2,\ldots, 8$, limita superioară x_j și parametrul ν au luat valori variabile în funcție de j, conform relațiilor:

$$\nu_j = 2^{j-1} \qquad (15a)$$

$$x_j = [(AD - B)\sqrt{\nu_j} + \nu_j]/1000 \qquad (15b)$$

așa încît să se obțină straturi cu aceeași medie aritmetică după masă a dimensiunii (și anume B/A = 225 microni, deoarece B = 225/31 iar A = 1/31) și aceeași abatere standard aritmetică după masă a dimensiunii (anume $A^{-1}\sqrt{2} = 43{,}84$ microni) pentru orice valoare j.

b. *Obținerea straturilor polidisperse.* Pentru fiecare tip de distribuție și fiecare valoare a parametrului j, s-au amestecat cantități $m_{i,j}$ din fracțiunile i, calculate cu relația:

$$m_{i,j} = M_j(R_{i,j} - r_{i,j}) \qquad (16)$$

în care M_j este masa totală a stratului ($M_j = 200$ g în toate cazurile), iar $R_{i,j}$ și $r_{i,j}$ sînt mărimile nedimensionale:

$$R_{i,j} = 1,\ i = 17 \qquad (17a)$$

$$R_{i,j} = F_m^{(j)}(D_i),\ i = 1,2,\ldots, 16 \qquad (17b)$$

$$r_{i,j} = 0,\ i = 1 \qquad (17c)$$

$$r_{i,j} = F_m^{(j)}(D_{i-1}),\ i = 2, 3, \ldots, 17 \qquad (17d)$$

unde D_i și D_{i-1} sînt dimensiunea superioară și inferioară a clasei granulometrice i, iar $F_m^{(j)}$ este funcția integrală de distribuție a masei particulelor după dimensiunea D. Funcțiile de distribuție sînt date de relațiile (10), (12) și (14 b) și depind de numărul de ordine j al distribuției prin intermediul parametrilor a (relația 11) pentru amestecuri exponențiale, d (relația 13b) pentru amestecuri lognormale), ν_j și x_j (relațiile 15a și 15b) pentru straturi cu distribuție chi-pătrat.

c. *Determinarea porozității.* Porozitatea s-a determinat din relația:

$$\varepsilon_j = 1 - \rho_j/\rho \qquad (18)$$

în care ρ_j este densitatea aparentă (în vrac) a stratului j, $\rho = 8{,}65$ g/cm³ este densitatea solidului, iar ε_j este porozitatea stratului compactizat prin vibrare.

d. *Determinarea suprafeței specifice.* Suprafața specifică a particulelor cu diametrul D_i este dată de relația:

$$S_i = \frac{6}{D_i} \qquad (19)$$

Pentru un amestec polidispers $m_{i,j}$ format din N fracțiuni suprafața specifică a fost calculată ca medie ponderată după masa particulelor din fiecare clasă:

$$S_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{6}{D_i} m_{i,j}}{\sum_{i=1}^{N} m_{i,j}} = \frac{6}{M_j} \sum_{i=1}^{N} \frac{m_{i,j}}{D_i} \qquad (20)$$

3. Rezultate

Caracteristicile globale ale straturilor polidisperse, media logaritmică a dimensiunilor după masă, λ_j și abaterea standard logaritmică a dimensiunilor după masă, σ_j, sînt definite de relațiile:

$$\lambda_j = \int_0^\infty (\ln D)\ \mathrm{d}F_m(j, D) \qquad (21)$$

$$\sigma_j^2 = \int_0^\infty (\ln D - \lambda_j)^2\ \mathrm{d}F_m(j, D) \qquad (22)$$

care în cazul distribuțiilor discontinue de sfere cu densitate egală devin:

$$\lambda_j \cong \left[\sum_{i=1}^{17} (\lg D)\, m_{i,j}/M_j\right] \qquad (23)$$

$$\sigma_j^2 = \sum_{i=1}^{17} (\lg D_i - \lambda_j)^2 m_{i,j}/M_j \qquad (24)$$

Mărimile logaritmice λ și σ sînt corelabile cu media aritmetică $\overline{D}$ și cu abaterea standard aritmetică s prin relațiile:

$$\lambda \cong \lg \overline{D} \qquad (25)$$

$$\sigma \cong \lg(1 - s/\overline{D}) \qquad (26)$$

care devin exacte pentru $s/\overline{D}$ tinzînd către zero (distribuție monodispersă).

Cu relațiile (23) și (24) s-a obținut cu precizie de 0,01, următoarele valori ale mărimii λ:

— pentru distribuțiile exponențiale același σ (0,226), λ variabil conform relației:

$$\lambda = 1{,}5 + 0{,}1\ j,\ \ j = 1, 2, \ldots 7 \qquad (27)$$

— pentru distribuțiile lognormale același σ ($1/6 = 0{,}167$), λ variabil conform relației:

$$\lambda = 1{,}9 + 0{,}1\ j,\ \ j = 1, 2, \ldots 7 \qquad (28)$$

— pentru distribuțiile chi-patrat $\lambda = 2{,}35$ și $\sigma = 0{,}084$.

Tabelul 1

POROZITATEA STRATURILOR POLIDISPERSE

exponențială	J	1	2	3	4	5	6	7	
	1000 ε	323	320	315	314	320	310	318	
lognormală	J	1	2	3	4	5	6	7	
	1000 ε	336	336	330	328	328	331	331	
chi-pătrat	J	1	2	3	4	5	6	7	8
	1000 ε	351	347	347	346	347	345	344	347

Porozitățile experimentale sînt prezentate în tabelul 1 în funcție de tipul distribuției și de valoarea parametrului j.

Pentru exprimarea dependenței $\varepsilon(j)$, la fiecare tip de distribuție s-au încercat funcții liniare:

$$\varepsilon_j = k_1 + k_2 j \tag{29}$$

în care k_1 și k_2 să depindă de tipul de distribuție.

Prin metoda celor mai mici pătrate se obține pentru distribuția chi-pătrat, $k_2 = -0{,}000533$, iar calculul abaterii standard a mărimii k_2 pentru $F = 6$ grade de libertate, conduce la valoarea $s_{k2} = 0{,}000243$. Raportul Student este:

$$t_{k_2} = \frac{|k_2|}{s_{k_2}} = \frac{533}{243} = 2{,}19 \tag{30}$$

în timp ce pentru un nivel de încredere $P = 99\%$ și $F = 6$ grade de libertate raportul limită Student este [10]:

$$t_{k_2,\,\lim} = \varphi(P, F) = 3{,}143 \tag{31}$$

Deoarece:

$$t_{k_2} < t_{k_2,\,\lim}$$

coeficientul k_2 din relația (29) nu este semnificativ și deci ε nu depinde de j și ia o valoare constantă a cărei medie este:

$$\varepsilon = J^{-1} \sum_{j=1}^{j=J} \varepsilon_j \tag{32}$$

cu abaterea standard:

$$s_E^2 = \sum_{j=1}^{J} (\varepsilon_j - \varepsilon)^2 / [J(J-1)] \tag{33}$$

Pentru distribuțiile chi-pătrat se obține $\varepsilon = 0{,}3467$ și $s_E = 0{,}00073$. În mod similar rezultă:

— $\varepsilon = 0{,}3314$ și $s_E = 0{,}0127$ pentru distribuțiile lognormale;

— $\varepsilon = 0{,}3171$ și $s_E = 0{,}00159$ pentru distribuțiile exponențiale.

Pentru un nivel de încredere $P = 99\%$ și un număr de grade de libertate dat, semiînălțimile intervalelor de încredere se calculează cu relația:

$$\delta_E = \varphi\,(P, F)\, S_E \tag{34}$$

În tabelul 2 sînt prezentate valorile funcției $\varphi\,(P,F)$ și intervalele de încredere ale valorii ε determinate pentru cele trei tipuri de distribuții.

Rezultă că porozitatea straturilor granulare diferă semnificativ numai în funcție de tipul distribuției. Ca urmare, porozitatea nu este influențată de dimensiunea medie a granulelor (care variază cu j) pentru distribuțiile exponențiale și lognormale și nici de „forma" distribuției chi-pătrat (care variază cu j prin intermediul numărului de grade de libertate ν).

Dependența porozității de tipul distribuției poate fi interpretată ca o variație a porozității în funcție de dispersia (abaterea—standard a) distribuției, σ, după cum se vede din datele tabelului *3*.

Tabelul 2

INTERVALUL DE ÎNCREDERE AL VALORII ε MĂSURATE

Tipul distribuției	Numărul de grade de libertate $J-1$	Funcția, φ	Semiînălțimea intervalului de încredere, δE	Intervalul de încredere
exponențială	6	3,143	0,0050	$0{,}317 \pm 0{,}005$
lognormală	6	3,143	0,0040	$0{,}331 \pm 0{,}005$
chi-pătrat	7	2,998	0,0022	$0{,}347 \pm 0{,}03$

Tabelul 3

VARIAȚIA POROZITĂȚII CU ABATEREA STANDARD LOGARITMICĂ A GRANULOMETRIEI

Tipul distribuției	σ	ε
monodispersă	0	0,364
chi-pătrat	0,084	0,347
lognormală	0,167	0,331
exponențială	0,226	0,317

Aceste date sînt bine corelate de dependența liniară:

$$\varepsilon = 0{,}364 - 0{,}2\,\sigma \tag{35}$$

Relația (35) prevede o scădere a porozității cu creșterea dispersiei, similară cu cea observată de S o h n și M o r e l a n d [8] pentru intervale granulometrice înguste.

Suprafața specifică variază în limite largi cu dimensiunea medie a particulelor pentru distribuțiile exponențiale și lognormale, însă este independentă de

Tabelul 4

REZISTENȚA SPECIFICĂ A STRATURILOR GRANULARE ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRII DISTRIBUȚIILOR GRANULOMETRICE.

Distribuția	Parametrul j	Suprafața specifică S, $m^2/m^3 \cdot 10^{-3}$	Rezistența specifică a stratului granular, $m^{-2} \cdot 10^{-10}$	Dimensiunea medie a particulei $\lg \bar{L}$	Dispersia $\lg \sigma$
chi-pătrat	1	27,6	5,91	2,35	0,0846
	2	27,5	5,91	2,35	0,0846
	3	27,2	5,91	2,35	0,0846
	4	27,5	5,91	2,35	0,0846
	5	27,5	5,91	2,35	0,0846
	6	27,4	5,91	2,35	0,0846
	7	27,9	5,91	2,35	0,0846
	8	27,1	5,91	2,35	0,0846
exponențială	1	12,6	1,70	2,74	0,224
	2	15,8	2,68	2,64	0,217
	3	19,8	4,20	2,54	0,230
	4	24,8	6,59	2,44	0,229
	5	31,0	10,30	2,35	0,229
	6	38,5	15,89	2,25	0,227
	7	47,6	24,29	2,15	0,220
lognormală	1	10,4	0,99	2,79	0,166
	2	13,1	1,58	2,69	0,166
	3	16,5	2,51	2,59	0,166
	4	20,8	3,99	2,49	0,166
	5	26,3	6,38	2,39	0,166
	6	32,8	9,92	2,29	0,166
	7	41,3	15,73	2,19	0,166

numărul de grade de libertate pentru distribuția chi-pătrat. Întrucît distribuțiile exponențială și lognormală au fost preparate menținînd dispersia constantă, este logic ca suprafața specifică să varieze proporțional cu parametrul j. Această proporționalitate se va păstra și pentru variația rezistenței specifice, deoarece după cum s-a arătat și porozitatea este constantă (tabelul 3). Tabelul 4 centralizează toate rezultatele experimentale, iar figura 3 ilustrează variația rezistenței specifice în funcție de dimensiunea medie a distribuției.

Figura 3 pune în evidență diferențierea caracteristicilor de filtrare ale precipitatului în funcție de modul de conducere a procesului de cristalizare, respectiv de tipul de cristalizor.

În mod implicit, rezistența specifică a stratului granular este determinată de dispersie și variația parametrului j al tipurilor de straturi preparate. Panta curbelor este dată de variația dimensiunii medii cu valoarea lui j la dispersie constantă. Panta distribuției chi-pătrat variază cu dimensiunea medie (independent de valoarea lui j) tot la o dispersie constantă, și ca urmare aceasta trebuie să fie egală cu cea a distribuțiilor exponențiale și chi-pătrat. Din această cauză un singur punct experimental a fost suficient pentru trasarea curbei. Cu linie punctată orizontală este figurată rezistența specifică, constantă la variația numărului de grade de libertate.

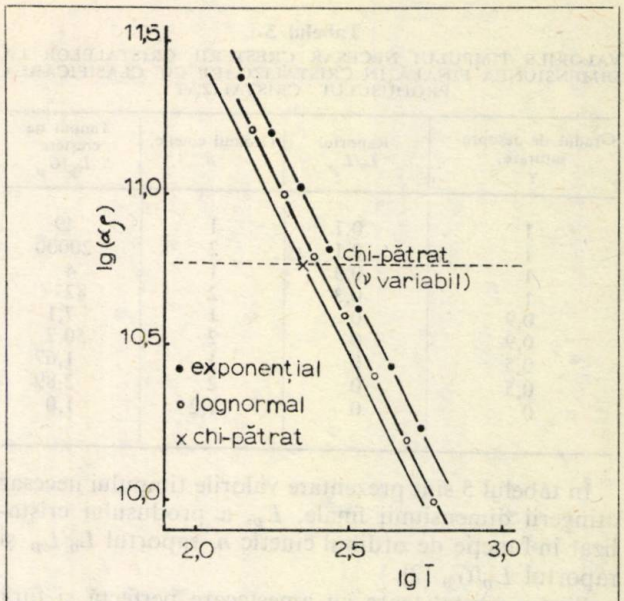


Fig. 3. Rezistența specifică a precipitatului în funcție de dimensiunea medie a particulelor pentru cele 3 tipuri de distribuție.

4. Discuții

Pentru cristalizoarele cu clasificarea produsului, creșterea cristalelor este descrisă cu suficientă precizie de relația:

$$\frac{dw}{dt} = k_g A \Delta c^n \tag{36}$$

în care dw/dt este variația masei cristalelor în unitatea de timp, k_g, coeficientul de transfer de masă, A suprafața cristalelor, Δc suprasaturația (calculabilă cu relația lui Synowiec [11]), iar n ordinul cinetic.

Din bilanțul de masă, în condițiile funcționării ideale a cristalizorului, se poate demonstra că viteza de creștere, G, a cristalelor de dimensiune L (oarecare în interiorul cristalizorului) la o anumită înălțime a cristalizorului, caracterizată de suprasaturația Δc staționară, este dată de relația [2]:

$$G = G_p \left[1 - \gamma\left((1 - \frac{L^3}{L_p^3}\right)\right]^n \tag{37}$$

în care G_p este viteza de creștere la suprasaturația maximă, L_p este dimensiunea finală a produsului cristalizat, iar γ este gradul de desuprasaturare.

În acest caz, Mullin și Nyvlt [12] au stabilit că timpul de staționare al cristalelor de dimensiune inițială L_0 în cristalizor este:

$$\tau = \frac{L_p}{(3n-1)\, G_p} \left[\left(\frac{L_p}{L_0}\right)^{3n-1} - 1\right] \tag{38}$$

La grade mici de desuprasaturare, $\gamma \to 0$ și $G = G_p$, iar ecuația (36) devine:

$$\tau = \frac{L_p - L_0}{G} \tag{39}$$

Tabelul 5

VALORILE TIMPULUI NECESAR CREŞTERII CRISTALELOR LA DIMENSIUNEA FINALĂ ÎN CRISTALIZOARE CU CLASIFICAREA PRODUSULUI CRISTALIZAT

Gradul de desuprasaturare, γ	Raportul L_0/L_p	Ordinul cinetic, n	Timpul de creştere $X\ L_p/G_p$
1	0,1	1	49
1	0,1	2	20000
1	0,3	1	4
1	0,3	2	82
0,9	0	1	7,1
0,9	0	2	50,7
0,5	0	1	1,67
0,5	0	2	2,89
0	0	1,2	1,0

În tabelul 5 sînt prezentate valorile timpului necesar atingerii dimensiunii finale, L_p, a produsului cristalizat în funcţie de ordinul cinetic n, raportul L_0/L_p şi raportul L_p/G_p [2].

Pentru cristalizoare cu amestecare perfectă şi fără clasificarea produsului cristalizat timpul de creştere la dimensiunea L_p este [5]:

$$\tau = \frac{L_p}{3G} \qquad (40)$$

Ecuaţiile (36)—(40), tabelele 4 şi 5, precum şi figura 3 pun în evidenţă caracterul conflictual al optării pentru un anumit tip de cristalizor. La o dimensiune dată a produsului cristalizat timpul necesar de staţionare în aparat creşte pe măsura creşterii complexităţii funcţionale a cristalizorului (tabelul 5, ecuaţiile 39 şi 40). În această privinţă performanţele celor trei tipuri de cristalizoare se apropie numai la viteze mari de creştere şi la grade mici de desuprasaturare a soluţiilor în cristalizoarele cu clasificarea produsului. La ordine cinetice mari şi grade mari de desuprasaturare a soluţiei sînt preferate cristalizoarele care conduc la distribuţii exponenţiale sau lognormale, chiar dacă rezistenţa specifică a stratului granular este mai mare pentru aceeaşi dimensiune medie a cristalelor. Dimpotrivă pentru substanţe prezentînd viteze mici de creştere este recomandabilă utilizarea unui cristalizor mai complex de tipul celor care produc distribuţii chi-pătrat.

O informaţie utilă furnizată de figura 3 este aceea că pentru sisteme solid—lichid instabile sau metastabile alegerea unui cristalizor care produce o distribuţie chi-pătrat este cea mai acceptabilă soluţie, întrucît modificarea între anumite limite a parametrilor externi de funcţionare nu este însoţită de schimbarea rezistenţei specifice la filtrare.

Pentru un caz dat aceste observaţii generale pot fi particularizate prin calculul numeric al rezistenţei specifice ale straturilor granulare şi compararea rezultatelor pentru cele trei tipuri de cristalizoare.

Bibliografie

1. NYVLT, J., Industrial Crystallization 78 (ed. E. J. de Jong, S. J. Jancic), North Holland, 1979, p. 405
2. MULLIN, J. W., Crystallization, C.R.C. Press Cleveland, 1972
3. SYNOWIEC, J., Industrial Crystallization 78, (ed. E. J. de Jong, S. J. Jancic) North Holland, 1979, p. 415
4. BAMFORTH, W. L., Industrial Crystallization, Leonard Hill, London, 1965
5. RANDOLPH, A. D., LARSON M. A., Theory of Particulate Processes Academic Press, New York, 1971, p. 18
6. ZENZ, F. A., OTHMER, D. F., Fluidization and fluid-particle systems, Reinhold, New. York 1960, p. 179
7. HAUGHLEY, D. P., BEVERIDGE, G. S. G. Can. J. Chem. Eng. 47, 1969, p. 130
8. FURNAS, C. G., Ind. Eng. Chem. 23, 1931, p. 1052
9. SOHN, H. Y., MORELAND, C., Can. J. Chem. Eng. 46, 1968, p. 162,
10. CEAUŞESCU, D., Tratarea statistică a datelor chimico-analitice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1973, p. 216
11. SYNOWIEC,, J., Krist. Tech. 8, 1973, p. 701
12. MULLIN, J. W., NYVLT, J., Trans. Inst. Chem. Eng., 48, 1970, p. 8.

Intrat în redacţie: 30.XII. 1980

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ÎNGRĂŞĂMINTELOR COMPLEXE PRIN ATACUL NITRIC AL FOSFORITELOR CU CONŢINUT DE MAGNEZIU

Brevet R.S.R. Nr. 73 079

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a îngrăşămintelor complexe prin atacul nitric al fosforitelor cu conţinut de magneziu.

Prin procedeul conform invenţiei, concomitent cu faza de granulare se realizează şi faza de uscare parţială a produsului, soluţia-mumă rezultată la cristalizarea azotatului de calciu se neutralizează în prezenţă de fosfat de amoniu recirculat concomitent cu granularea; alimentarea soluţiei-mumă şi a produsului recirculat pe toluen se face în raport lichid/solid 1/1,5—2.

Invenţia prezintă avantajul înlăturării inconvenientului de creştere a viscozităţii suspensiei la faza de neutralizare cu amoniac gazos din reactoare cu agitare mecanică, permiţînd utilizarea rocilor fosfatice cu conţinut de magneziu la obţinerea îngrăşămintelor complexe.

Dosar: 96 098
Data înregistrării: 29.12. 1978
Data publicării: 15.1.1981
Int.Cl²: C 01 B25/28
Titular: Combinatul chimic—Craiova

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN DOLOMITĂ, PRIN ATAC NITRIC

Brevet R.S.R. Nr. 73 646

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de magneziu din dolomită prin atac nitric.

Procedeul, conform invenţiei, constă în atacul cu acid azotic de concentraţie 45—60% pentru transformarea în azotaţi a calciului şi magneziului din dolomită, eventual tratarea cu lapte de dolomită în prezenţa CO_2, pentru separarea carbonatului de calciu. Urmează o precipitare cu amoniac la 70—100°C, a hidroxidului de magneziu. Soluţia rezultată la faza de atac nitric, condiţionînd azotat de calciu şi de magneziu, se tratează cu lapte de dolomită la temperaturi de 30—90°C, în prezenţă de CO_2, pentru a precipita carbonatul de calciu, după care soluţia limpede se trimite la amonizare, proces ce se realizează în prezenţă de azotat de amoniu rezultat la faza de tratare cu CO_2 şi NH_3 gazos, după separarea carbonatului de calciu.

Procedeul conform invenţiei oferă avantaje, fiind simplu, uşor de condus, cu consum mic de energie, folosire de materii prime brute şi necalcinate: produsul finit, oxidul de magneziu prezintă o puritate corespunzătoare.

Dosar: 96 043
Data înregistrării: 25.12. 1978.
Data publicării: 30.03. 1980
Int.Cl²: C 01 F 5/06
Titular: Combinatul chimic — Făgăraş

ŞTEFAN IVĂŞCAN
ROMULUS-IOAN FILIP
VIORICA FILIP

Contribuţii la studiul comportării la coroziune în medii de solvenţi organici cloruraţi a unor materiale metalice.

III. Modelarea procesului

C.Z. 620.193

Lucrarea tratează unele aspecte privind descrierea matematică a procesului de coroziune în medii de solvenţi organici cloruraţi a materialelor metalice testate. Sînt elaborate modelele macrocinetice posibile, precum şi ecuaţiile cinetice corespunzătoare.

The paper deals with some aspects of the mathematical description of the corrosion process of the tested metallic materials in media of chlorinated organic solvents. The possible macrokinetical models were elaborated as well as the corresponding kinetic equations using a part of the data supplied by the laboratory study.

В работе изложены некоторые аспекты математического описания процесса коррозии в хлорсодержащих органических растворителях испытанных металлических материалов. Разработанны возможные акрокинетические модели, а также соответствующие кинетические уравнения, используя часть данных, полученных в лабораторном исследовании.

Procesele de coroziune se desfăşoară, în general, prin intermediul unor reacţii eterogene, a căror descriere calitativă şi cantitativă se poate realiza utilizînd teoria modelării macrocinetice [1]. Prin modelare macrocinetică se urmăreşte încadrarea procesului de coroziune într-un proces tip, cu stabilirea proceselor elementare care, în condiţiile date, pot influenţa procesul global, după care se stabilesc ecuaţiile matematice ale modelelor macrocinetice, iar în final verificarea mecanismului se realizează utilizînd date experimentale pe baza cărora se obţine ecuaţia cinetică a procesului.

Lucrarea de faţă îşi propune să analizeze procesul de coroziune în medii de solvenţi organici cloruraţi a unor materiale metalice, să stabilească modelele macrocinetice posibile, precum şi ecuaţiile cinetice corespunzătoare, utilizînd o serie de date prezentate în lucrări anterioare [2, 3].

Mecanismul procesului

Procesul de coroziune se poate desfăşura după un mecanism compus din următoarele procese [2]:

— procesul chimic de hidroliză a solventului organic clorurat, care consumă apa existentă în solvent şi determină apariţia unor produse de coroziune de forma HX cu caracter acid (acid clorhidric, acid cloracetic, etc.);

— procesul electrochimic care se compune dintr-un proces anodic şi unul catodic şi care constituie procesul de coroziune propriu-zis.

Prof. dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, Institutul politehnic, Iaşi, Facultatea de inginerie chimică.
Dr. ing. ROMULUS-IOAN FILIP, Centrala industrială de produse anorganice, Rîmnicu-Vîlcea.
Dr. ing. VIORICA FILIP, Centrul de cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.

Tratarea macrocinetică a procesului de coroziune se poate efectua numai prin studiul procesului electrochimic deoarece procesul chimic de hidroliză este un proces independent, care are loc ca urmare a prezenţei apei în solventul organic clorurat şi a cărui desfăşurare nu este influenţată de procesul electrochimic. Acest lucru se observă din diagrama variaţiei pH-ului în timp, care are aceeaşi alură pentru proba martor ca şi pentru proba în care se determină viteza procesului de coroziune [2].

Procesul electrochimic de coroziune poate fi redat prin următoarea reacţie caracteristică:

$$[Me]_S + [X^- + H^+ + H_2O]_L \longrightarrow [Me^{+n} + nX^-]_s + [H_2]_g \quad (1)$$

în care:

$[Me]_S$ este metalul supus coroziunii;

$[Me^{+n} + nX^-]_S$ — produsul de coroziune.

Pentru materialele metalice testate, s-a constatat că produsele de coroziune nu formează pelicule protectoare ci se desprind de pe suprafaţă, separîndu-se ca fază solidă. În cazul excesului de apă, produsul de coroziune se poate dizolva. Analiza conţinutului în ioni al produsului de coroziune separat ca fază solidă, efectuată prin metoda spectrofotometriei de absorbţie atomică, indică prezenţa ionilor de metal şi de clor. Pentru oţel carbon OL 37 imersat în tetraclorura de carbon conţinutul de ioni în produsul de coroziune este redat în tabelul 1.

Pe baza ecuaţiei caracteristice, desfăşurarea procesului electrochimic impune transferul reactantului HX

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE IONI ÎN PRODUSUL SOLID DE COROZIUNE

Natura solventului	Metalul imersat	Condiții de lucru			Conținut ioni, %	
		temperatura, °C	timp, h	regim hidrodinamic	Fe^{3+}	Cl^-
Tetraclorură de carbon	OL 37	25	168	staționar	37	14,4

din volumul solventului la suprafața metalului, adsorbția pe suprafață, reacția electrochimică cu formarea hidrogenului care se degajă sub formă de bule de gaz.

Procesul poate fi încadrat în procesele tip adsorbție— — reacție — formare și creștere de germeni a cărui structură poate fi scrisă sub forma:

$$\longrightarrow \text{THX} \longrightarrow - \text{Ads HX} \longrightarrow - \text{r} \longrightarrow - \text{f.cg} \longrightarrow \quad (2)$$

iar modelele macrocinetice corespunzătoare sînt următoarele:

— transferul ionilor de hidrogen din volum către suprafața metalului;

— adsorbția ionilor de hidrogen pe suprafață;

— reacția electrochimică;

— formarea și degajarea moleculelor de hidrogen.

Procesul se poate desfășura, deci, după modelul macrocinetic de transfer (transferul ionilor de hidrogen) sau după modelul de transformare (absorbția ionilor de hidrogen + reacție electrochimică + formarea și creșterea germenilor). Pentru a verifica după care mecanism se desfășoară procesul și pentru a se deduce ecuațiile cinetice ale procesului s-au stabilit ecuațiile diferențiale ale modelelor macrocinetice care sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

ECUAȚIILE MODELELOR MACROCINETICE

Modelul macrocinetic	Ecuația diferențială a modelului macrocinetic
— transfer (transferul ionilor de hidrogen din volum către suprafața metalului)	$-\frac{dnH^+}{Sd\tau} = K_{tr} \cdot C^S_{H+}$
— transformare (adsorbția ionilor H^+, reacție electrochimică și degajarea hidrogenului gazos)	$-\frac{dnH^+}{Sd\tau} = K_{tr} \cdot C^S_{H^+}$

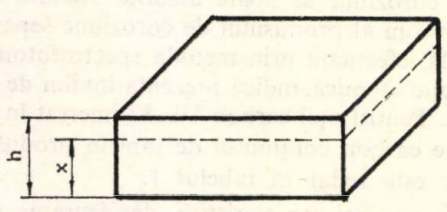


Fig. 1. Schema modelului placă.

În procesul studiat, faza solidă constituită din materialul metalic supus coroziunii poate avea forma unei plăcuțe paralelipipedice, deci descrierea procesului se poate efectua după metodologia aplicată pentru procesele chimice în cazul modelului placă [1] redat schematic în figura 1.

Presupunînd că studiul limitativ al procesului electrochimic ar fi procesul de transfer, ecuația diferențială poate fi redată sub forma:

$$\rho^* \frac{dx}{d\tau} = -(-\bar{r}\ A_1) \quad (3)$$

Ecuația (3) poate fi redată și prin intermediul gradului de transformare. Definind gradul de transformare η prin numărul de moli de metal transformați, raportați la numărul total de moli inițiali, se obține:

$$\eta = \frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{Sh - Sx}{Sh} = \frac{h - x}{h} \quad (4)$$

$$x = h - h\eta \quad (5)$$

$$dx = -hd\eta \quad (6)$$

Înlocuind dx din relația (6) în (3) se obține:

$$-\rho^* h \frac{d\eta}{d\tau} = -(-\bar{r}_{A_1}) \quad (7)$$

iar pentru cazul studiat, ecuația modelului poate fi redată sub forma:

$$-\bar{r}_{A_1} = K_{tr} \cdot C^V_{H+} \text{ și deci}$$

$$-\rho^* h \frac{d\eta}{d\tau} = -K_{tr} C^V_{H+} \quad (8)$$

Însă:

$$C^V_{H+} = \frac{n^V_{H+}}{V\ \text{sol}} = \frac{n^0_{H+}(1-\eta)}{V\ \text{sol}} \quad (9)$$

și prin înlocuire în ecuația (8) se obține:

$$\rho^* h \frac{d\eta}{d\tau} = K_{tr} \frac{n^0_{H+}(1-\eta)}{V\ \text{sol}} \quad (10)$$

sau pentru V sol. = constant se poate scrie

$$\frac{d\eta}{1-\eta} = a\, d\tau \quad (11)$$

unde

$$a = K_{tr} \frac{n^0_{H+}}{V\ \text{sol.}} \cdot \frac{1}{\rho^*\ h} \quad (12)$$

Tabelul 3

ECUAȚIILE CINETICE ALE PROCESULUI

Solvent	Material imersat	Condiții experimentele				Ecuația cinetică
		C_{H_2O} p.p.m.	t °C	condiții hidrodinamice	τ max, ore	
Tetraclorură de carbon	OL 37	30	25	staționar	96	$\eta = 1{,}11 \cdot 10^{-5}\ \tau$
		160	25	staționar	168	$\eta = 3{,}86 \cdot 10^{-5}\ \tau$
		160	60	staționar	168	$\eta = 9{,}72 \cdot 10^{-5}\ \tau$

Prin integrare în limitele $0-\eta$ și $0-\tau$ rezultă:

$$h\,(1-\eta) = A\tau \qquad (13)$$

Ecuația (13) reprezintă ecuația matematică a modelului macrocinetic de transfer.

În cazul în care procesul de transformare este stadiul limitativ al procesului electrochimic, metodologia de tratare este în general aceeași. Ecuația diferențială are forma redată prin relația (3) ajungîndu-se la expresia:

$$\rho^* \, h \, \frac{d\eta}{d\tau} = K_{tr} \cdot C^S_{H+} \qquad (14)$$

Deoarece procesul de transfer se desfășoară în acest caz cu viteză mare, se poate considera C^S_{H+} = constant, și integrînd în limitele $0-\eta$ și $0-\tau$ se obține:

$$\eta = A \cdot \tau \qquad (15)$$

Ecuația (15) reprezintă ecuația matematică a modelului macrocinetic de transformare.

Partea experimentală

Verificarea mecanismului procesului de coroziune conform ecuațiilor (13) și (15) se efectuează pe baza datelor obținute prin studii de laborator prezentate în lucrările anterioare [2, 3]. Datele din aceste lucrări sub formă de diagrame indice gravimetric de coroziune — timp, au fost prelucrate pentru exprimare în grad de transformare, trasîndu-se curbele $\eta-\tau$, redate în figura 2.

Din analiza diagramelor se poate constata că în condițiile experimentale în care s-a lucrat, procesul de coroziune a oțelului carbon OL 37 în tetraclorură de carbon se poate desfășura după modelul macrocinetic de transformare pentru un conținut de 160 p.p.m. H_2O în solvent, în regim staționar la 25 și 60°C și pentru un conținut de 30 p.p.m. H_2O în solvent în regim staționar la 25°C pînă la un timp de imersie a epruvetei metalice de 96 ore și după modelul macrocinetic de transfer pentru un conținut de 30 p.p.m. H_2O în solvent și regim staționar la 25°C și pentru un timp de imersare mai mare de 96 ore.

Cu ajutorul graficelor din figura 2 și a relației (15) s-au calculat ecuațiile cinetice ale procesului de coroziune în cazul în care procesul este determinat de viteza procesului de transformare. În tabelul 3 se dau ecuațiile pentru condițiile experimentale în care s-au efectuat studiile de laborator.

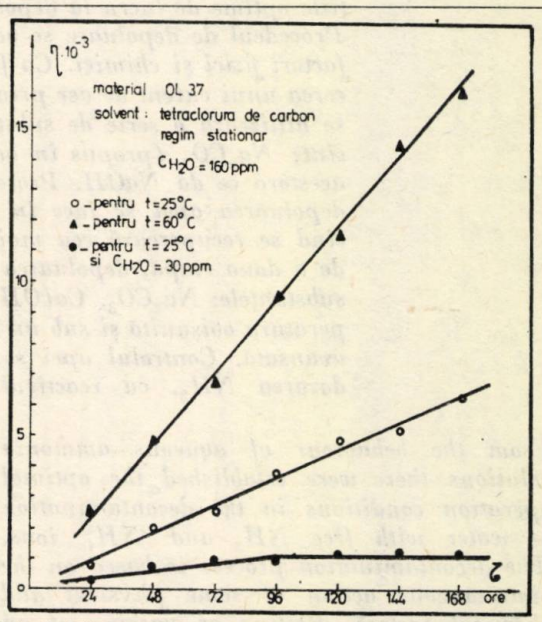


Fig. 2. Diagramele $\eta-\tau$ pentru condițiile experimentale studiate

Concluzii

1. Pentru procesul de coroziune în solvenți organici clorurați a unor materiale metalice s-a stabilit macrocinetica procesului.

2. Pentru modelele macrocinetice posibile s-au stabilit ecuațiile matematice folosind modelul placă.

3. Verificarea ecuațiilor matematice a modelelor macrocinetice s-a făcut pe baza datelor furnizate de studiul de laborator privind coroziunea în solvenți organici clorurați a oțelului carbon OL 37. Pentru condițiile experimentale în care s-a lucrat, se stabilesc ecuațiile cinetice ale procesului de coroziune.

Notații:

ρ^* — densitatea molară a fierului;

C^O_{H+}, C^V_{H+}, C^S_{H+} — concentrația ionilor de hidrogen inițial, la un moment dat și la suprafață;

V^0, V — volumul plăcuței metalice inițial și la un moment dat;

K_{tr} — coeficient de transfer de masă;

A_1 — viteza procesului elementar de transformare moli Ai consumați/m²s.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C. Tehnologia substanțelor anorganice Ed. didactică și pedagogică, 1972, p. 284
2. IVĂȘCAN, S., FILIP, V. și FILIP, R. I. Rev. Chimie 32, nr. 1, 1981 p. 48.
3. IVĂȘCAN, S., FILIP, V. și FILIP, R. I. Rev. Chimie 32, nr. 2, 1981, p. 156.

Intrat în redacție: 11.VIII.1980

* * *

NICOLAE CALU
ADINA RANG
ALEXANDRU CECAL
IOAN BERDAN
ION SANDU

Procedeu de depoluare a apei cu ioni de amoniu și recuperarea amoniacului

C.Z. 628.543.661.5

Din comportarea soluțiilor apoase amoniacale, s-au stabilit condițiile optime de lucru la depoluarea apei cu NH_3 liber și ioni NH_4^+. Procedeul de depoluare se bazează pe acțiunea concomitentă a unor factori fizici și chimici. Ca factori fizici se folosesc fierberea sau trecerea unui curent de aer prin apa poluată, pe cînd ca factori chimici se utilizează o serie de substanțe ce conferă apei un pH 11,3, cum sînt: Na_2CO_2 (propus în această lucrare), $Ca(OH)_2$ și amestecul acestora ce dă NaOH. Procedeul decurge în două etape. În prima, depoluarea apei se face în prezență de Na_2CO_3, la fierbere, pînă cînd se recuperează cea mai mare parte de NH_3 din apă. În cea de a doua etapă, depoluarea apei continuă în prezența uneia dintre substanțele: Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, sau un amestec din acestea, la temperatura obișnuită și sub un curent de aer, pînă la o depoluare foarte avansată. Controlul apei se face prin reacții de identificare și de dozarea NH_3, cu reactivul Nessler.

From the behaviour of aqueous ammonia solutions there were established the optimal operation conditions in the decontamination of water with free NH_3 and NH_4^+ ions. The decontamination process is based on the simultaneous action of some physical and chemical factors. Boiling or passing of an air current through the contaminated water are used as physical factors while a number of substances conferring to water a pH of 11.3 such as Na_2CO_3 (suggested in this paper), $Ca(OH)_2$ and their mixture producing NaOH, are used as chemical factors. The process develops in two stages. The first stage consists of the water decontamination which is conducted in the presence of Na_2CO_3, by boiling until most part of NH_3 is recovered from water. The second stage consists of continuous water decontamination in the presence of one of the following substances: Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$ or a mixture of them, at the usual temperature and under an air current until a very advanced decontamination is obtained. Water control is carried out by identification reactions and NH_3 determination with Nessler reagent.

Исходя из поведения водноаммиачных растворов, установились оптимальные рабочие условия для очистки воды с помощью свободного NH_3 и NH_4^+-ионов. Способ очистки основывается на одновременном взаимодействии некоторых физических и химических факторов. В качестве физических факторов пользовались кипячение или пропускание воздушного потока через загрязненную воду, а как химические фактсры применялся ряд веществ, придающих воде pH 11,3, как то Na_2CO_3 (предлагаемый в настоящей работе), $Ca(OH)_2$ и их смесь приводящую к образованию NaOH. Процесс протекает в двух этапах. На первом этапе очистки воды осуществляется в присутствии Na_2CO_3, при кипении и рекуперируется большая часть NH_3 из воды. На втором этапе очиска продолжается в присутствии одного из следующих веществ: Na_2CO_3, $Ca(OH)_3$ или их смеси, при комнатной температуре и в токе воздуха, до глубокой очистки. Контроль воды осуществляется с помощью реакций идентифицирования и дозировки NH_3 реактивом Несслера.

Procedeele existente de depoluare a apei amoniacale au la bază procese chimice de tip acido-bazic, schimb ionic și altele, [1—7] dar nu procese fizico-chimice combinate. Totodată, aceste procedee nu recuperează amoniacul la depoluarea apei.

Procedeul prezentat în continuare are la bază procese chimice și fizice. Procesul chimic este de tip acido-bazic, iar reactivii sînt selectați după eficiență, preț de cost și limita de depoluare a amoniacului. Procedeul face uz, de asemenea, și de factori fizici, cum este îndepărtarea amoniacului din apă prin barbotarea în sistem, a aerului. Practic, depoluarea apei se face cu Na_2CO_3 (substanță cu hidroliză bazică) la fierbere, etapă în care se recuperează NH_3. Ea durează pînă cînd amoniacul din vapori (la echilibru) nu mai dă o reacție bazică, evidențiată cu fenolftaleină (culoare roșie). După aceasta, depoluarea apei

Prof. dr. NICOLAE CALU, dr. chim. ADINA RANG, dr. chim. ALEXANDRU CECAL, dr. chim. IOAN BERDAN chim. ION SANDU, Institutul politehnic, Iași. Facul tatea de tehnologie chimică.

continuă la temperatura obișnuită sub un curent de aer, în prezență de Na_2CO_3 sau $Ca(OH)_2$, eventual $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3$ ce dau NaOH.

Acest procedeu permite depoluarea apei cu amoniac și săruri de amoniu și recuperarea NH_3, cu reutilizarea acestuia în procesul de producție.

I. Rezultate și discuții

1. *Limita de poluare a apei*

Gradul de poluare al apei cu amoniac liber și legat, se apreciază pe baza următoarelor date [8].

— La un conținut între 15 și 30 mg/l respectiv 15—30 γ/ml ioni de NH_4^+, apa este slab poluată.

— La un conținut între 30 și 60 mg/l respectiv 30—60 γ/ml ioni NH_4^+, apa este puternic poluată.

— La un conținut de peste 60 mg/l, respectiv de peste 60 γ/ml ioni NH_4^+, apa este foarte poluată.

2. *Comportarea amoniacului în soluție apoasă*

În soluția apoasă, NH_3 se află dizolvat fizic cît și sub forma ionilor de amoniu, NH_4^+, rezultați în urma reacției sale cu apa.

a. Factorii fizici la îndepărtarea amoniacului dintr-o soluție apoasă

La dizolvarea NH_3 în apă nu se respectă legea lui Henry, și anume:

$$c = kp \tag{1}$$

în care:

c este concentrația gazului dizolvat în lichid;
p — presiunea gazului deasupra soluției;
k — constanta lui Henry, atm^{-1}.

Abaterea de la această lege se datorește faptului că NH_3 reacționează chimic cu apa. Cu toate acestea, unii factori fizici pot acționa eficient la îndepărtarea amoniacului liber dintr-o soluție apoasă. Astfel, coeficientul de absorbție (volumul de gaz dizolvat în unitatea de volum de lichid) al amoniacului, scade mult cu ridicarea temperaturii. El are valorile de 710 la 20°C și 195 la 110°C.

În cazul unei soluții apoase de NH_3, presiunea gazoasă p de deasupra sa rezultă din presiunea parțială a apei (p_1) și cea a amoniacului (p_2),

$$p = p_1 + p_2 \tag{2}$$

Această presiune crește progresiv cu creșterea concentrației soluției în amoniac (fig. 1). În acest fel, amoniacul (componentă a cărui adaos mărește presiunea de vapori a soluției) se află în proporție mărită în faza gazoasă, față de soluție. De aceea, prin fierberea îndelungată a soluției, NH_3 poate fi îndepărtat din aceasta.

La fel, NH_3 se îndepărtează dintr-o soluție apoasă prin barbotarea unui gaz greu solubil, cum este aerul.

b. Factorii chimici la îndepărtarea amoniacului dintr-o soluție apoasă

Amoniacul dă cu apa o reacție reversibilă, în care echilibrul este mult deplasat în sensul reacției inverse:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \tag{3}$$

Astfel, hidroxidul de amoniu este o bază slabă,

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]_t} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \text{ (la 25°C)} \tag{4}$$

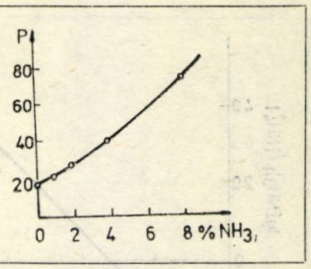


Fig. 1. Variația presiunii de vapori a unei soluții apoase de amoniac în funcție de concentrație, la 20°C.

în care $[NH_3]_t$ = concentrația totală în amoniac liber NH_3 și legat NH_4^+.

La depoluarea unei ape amoniacale interesează comportarea echilibrului (3) cu scăderea concentrației în amoniac, cît și în prezența unor baze.

c. Comportarea echilibrului (3) în funcție de concentrația soluției de amoniac. Cu diluarea unei soluții apoase de amoniac, echilibrul (3) se deplasează în sensul reacției directe; crește gradul de disociere (α) al acestei baze slabe [11].

Concentrația (c) în amoniac la care $\alpha \to 1$ se determină pe baza legii diluției a lui Ostwald,

$$K_b = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c \tag{5}$$

sau neglijînd pe α de la numitor,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \tag{6}$$

și la $c = K_b = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ moli/l, $\alpha = 1$. De aici rezultă că la 297,5 γ/ml amoniac, echilibrul (3) este practic deplasat în sensul reacției directe și că amoniacul se află legat sub forma ionilor NH_4^+.

O soluție apoasă cu 297,5 γ/ml ioni NH_4^+ reprezintă o apă puternic poluată. La depoluarea ei prin eliminarea NH_3, trebuie provocată reacția inversă respectiv conversia ionilor NH_4^+ în NH_3 liber. Această conversie are loc însă tot mai greu cu scăderea concentrației în amoniac. În acest fel, factorii fizici susmenționați devin tot mai puțin eficienți pe parcursul îndepărtării amoniacului din soluție. De aceea, la depoluare trebuie să se acționeze și prin factori chimici, care să favorizeze deplasarea echilibrului (3) în sensul reacției inverse, cu formare de NH_3 liber. Pentru aceasta, se folosește efectul ionului comun, și anume, se mărește concentrația soluției în ioni OH^-, prin adaos de baze.

d. Comportarea echilibrului (3) la adaos de baze. Deplasarea echilibrului (3) la adaos de baze se urmărește prin relația:

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]_t}{[NH_4^+]} \tag{7}$$

Se calculează astfel valoarea raportului $[NH_3]_t/[NH_4^+]$ în funcție de cantitatea de bază adăugată, respectiv pH-ul soluției. De exemplu, la un adaos de bază care dă:

$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-2}$ ioni gram/l, respectiv pH = 12, se obține

$$1 \cdot 10^{-2} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{[NH_3]_t}{[NH_4^+]} \tag{8}$$

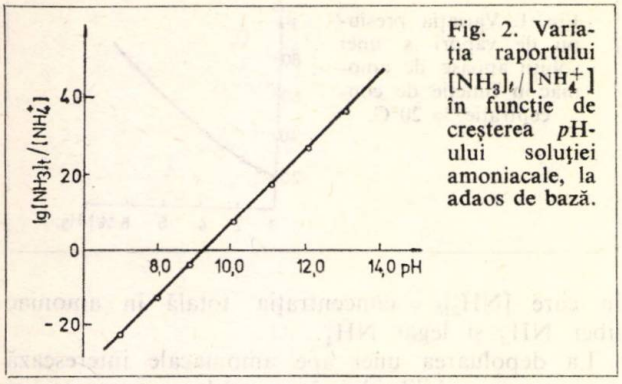


Fig. 2. Variația raportului $[NH_3]_t/[NH_4^+]$ în funcție de creșterea *p*H-ului soluției amoniacale, la adaos de bază.

de unde:

$$[NH_3]_t/[NH_4^+] = 1 \cdot 10^{-2}/1{,}75 \cdot 10^{-5} = 0{,}5714 \cdot 10^3 \quad (9)$$

$$\text{și } \log 0{,}5714 \cdot 10^3 = 2{,}75694. \quad (10)$$

La reprezentarea grafică,

$$\log [NH_3]_t/[NH_4^+] = f(p\text{H}) \quad (11)$$

rezultă o curbă ce arată o deplasare a echilibrului (3) în sensul reacției inverse cu creșterea *p*H-ului soluției (fig. 2).

Astfel, o soluție amoniacală cu concentrația $c = K_b = 1{,}75.10^{-5}$ moli/l, respectiv 297,5 γ/ml, ioni amoniu NH_4^+, adusă la $p\text{H} = 12$ (prin adaos de bază), are raportul (9):

$$\frac{[NH_3]_t}{[NH_4^+]} = 571{,}4 \quad (12)$$

și conține doar 297,5/571,4 = 0,52 ioni NH_4^+, restul fiind convertit în amoniac liber (fig. 3).

Din aceste calcule rezultă că la depoluarea unei ape amoniacale este necesar să se lucreze la *p*H-uri mari. De exemplu, la $p\text{H} = 11{,}5$, figura 3, cantitatea predominantă este de amoniac liber, iar conținutul în ioni NH_4^+ este de numai 1,5γ/ml; o cantitate de 10 ori mai mică decît limita inferioară la o apă slab poluată.

3. *Soluții apoase cu săruri de amoniu*

Cînd apa conține săruri de amoniu, îndepărtarea acestora sub formă de NH_3 se face asemănător cazului precedent. Pentru analiză, se consideră o apă cu $(NH_4)_2SO_4$.

În soluție apoasă, $(NH_4)_2SO_4$ dă un proces de hidroliză redat aproximativ prin echilibrul:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad (13)$$

iar soluția prezintă caracter slab acid.

În condiții obișnuite, gradul de hidroliză (β) al $(NH_4)_2SO_4$ este mic. De exemplu, la o concentrație de 0,367 moli/l sulfat de amoniu (cu 1,25% NH_3),

$$\beta = 100\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot c}} = 100\sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}367}} = 3{,}95 \cdot 10^{-3}\% \quad (14)$$

ceea ce reprezintă o cantitate foarte mică de sare hidrolizată [12].

La depoluare, trebuie ca echilibrul (13) să fie deplasat în sensul reacției directe. Aceasta se face prin adaos de baze, care neutralizează ionii hidroniu rezultați din hidroliză. La cantități suficiente de bază, ionii amoniu sînt convertiți în NH_3 liber și care se comportă asemănător cazului precedent.

4. *Date experimentale de laborator privind depoluarea unei ape cu săruri de amoniu*

Experiențele de depoluarea unei ape cu săruri de amoniu s-au făcut în baza observațiilor de la punctele

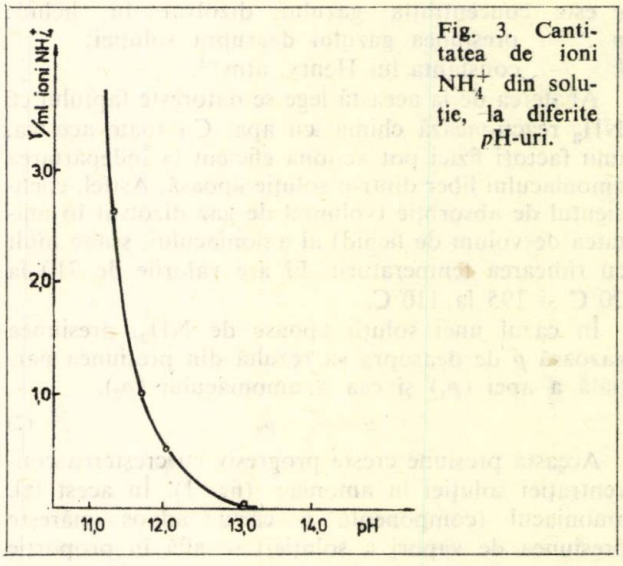


Fig. 3. Cantitatea de ioni NH_4^+ din soluție, la diferite *p*H-uri.

Tabelul 1

*p*H-UL UNOR PROBE DE APĂ POLUATĂ CU IONI NH_4^+, LA ADAOS DE BAZE.

Cantități: 10 ml apă cu 4,85% $(NH_4)_2SO_4$, respectiv 1,25% NH_3. Baze: 1. CaO respectiv $Ca(OH)_2$ după dizolvare; $a = 0{,}20$ g
2. Na_2CO_3; $b = 0{,}39$ g.
3. CaO + Na_2CO_3; $(a + b) = 0{,}59$ g
Cantitățile *a*, *b*, și $(a + b)$ sînt cele stoichiometrice

Nr. crt.	Baza	Cantitatea de bază / *p*H-ul soluției			
1	CaO	1 *a*	2 *a*	4 *a*	6 *a*
	respectiv $Ca(OH)_2$	12,72	12,74	12,76	12,77
2	Na_2CO_3	1 *b*	2 *b*	4 *b*	6 *b*
		11,32	11,32	11,29	11,30
3	CaO + Na_2CO_3	1$(a + b)$	2$(a + b)$	4$(a + b)$	6$(a + b)$
	respectiv NaOH	13,41	13,62	13,67	13,75

2 şi 3. S-a lucrat cu soluţii apoase de $(NH_4)_2SO_4$. Concluziile desprinse sînt însă de interes general; datele obţinute pe diverse soluţii amoniacale sînt asemănătoare.

Condiţiile de lucru sînt date în continuare.

— Baze (factori chimici): CaO care la tratare cu apă dă $(Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 sau amestecul echimolar de oxid de calciu şi carbonat de sodiu care dă hidroxid de sodiu (tabelul 1).

— Factori fizici: fierberea sau trecerea unui curent de aer prin apa poluată alcalinizată.

— Controlul depoluării: prin reacţii de identificare a amoniacului din vapori, la echilibru, cît şi identificarea şi dozarea amoniacului din apa supusă depoluării.

La depoluare, NH_3 trece în faza gazoasă deasupra soluţiei împreună cu vaporii de apă. Mai întîi, NH_3 se identifică prin reacţia sa bazică cu o hîrtie umezită cu apă şi o soluţie alcoolică de fenolftaleină. NH_3 se dizolvă în hîrtia umedă, măreşte *p*H-ul şi colorează fenolftaleina în roşu. Cînd reacţia devine negativă, se foloseşte reactivul Nessler. Cu acest reactiv se identifică NH_3 din vapori şi se dozează amoniacul, din apa supusă depoluării. Pentru aceasta, se ia o probă de apă, eventual se răceşte, se neutralizează şi se filtrează, apoi se adaugă reactivul Nessler, care în prezenţa amoniacului dă o coloraţie sau un precipitat galben-brun; se face şi proba martor.

Cu reactivul Nessler se identifică şi se dozează amoniacul în cantităţi sub 1 γ/ml, cu mult sub limita inferioară de poluare a apei [13].

a. CaO

În apă, CaO trece în $Ca(OH)_2$ şi (partea solubilă) conferă soluţiei apoase un *p*H în jur de 12,75 (tabelul 1).

În apă poluată, ionii OH^- ai $Ca(OH)_2$ neutralizează ionii H_3O^+ proveniţi din procesul (13) şi acţionează conform relaţiei (7) cu formare de NH_3 liber, care se îndepărtează. Mai general, procesul se dă prin ecuaţia:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2\ NH_3 + CaSO_4 + 2H_2O \quad (15)$$

$Ca(OH)_2$ este folosit în tehnică la recuperarea NH_3 din NH_4Cl, depoluarea apei şi altele.

Depoluarea apei amoniacale cu $Ca(OH)_2$ la fierbere, faţă de reactivul Nessler, durează 3—4,5 ore (fig. 4 şi tabelele 2 şi 3).

b. Na_2CO_3

În apă, Na_2CO_3 prezintă hidroliză bazică cu un *p*H în jur de 11,3 (tabelul 1). În condiţii obişnuite, acest proces are loc în special în prima treaptă,

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad (16)$$

dar la fierberea soluţiei, procesul de hidroliză avansează în treapta a doua,

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CO_2 + OH^- + H_2O \quad (17)$$

În apa poluată, ionii OH^- reacţionează cu cei H_3O^+ proveniţi din reacţia (13). De fapt cele două procese de hidroliză, a sulfatului de amoniu şi Na_2CO_3,

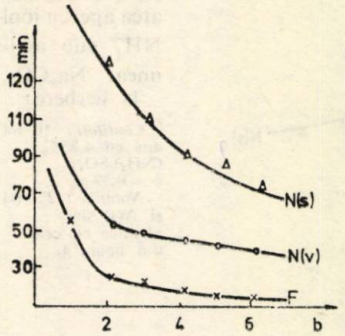


Fig. 4. Date privind depoluarea apei cu ioni NH_4^+ sub acţiunea $Ca(OH)_2$ la fierbere:

Cantităţi: 10 ml apă cu 4,85% $(NH_4)_2SO_4$; a = 0,20 g CaO *F* = timpul pînă la reacţia negativă a NH_3 (din vapori, la echilibru) faţă de fenolftaleină; *N*(v) = timpul pînă la reacţia negativă a NH_3 (din vapori, la echilibru), faţă de reactivul Nessler. *N*(s) = timpul pînă la reacţia negativă a NH_3 (din apa supusă depoluării) faţă de reactivul Nessler.

se stimulează reciproc cu deplasarea echilibrelor pînă la reacţia totală. În plus, degajarea CO_2 la fierbere favorizează îndepărtarea NH_3 din apă.

Depoluarea unei ape amoniacale cu Na_2CO_3 la fierbere, faţă de reactivul Nessler, durează 1—2,5 ore (fig. 5, tabelele 2 şi 3).

c. $CaO + Na_2CO_3$

În apă, amestecul (echimolar) de CaO şi Na_2CO_3 dă procesele:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = 2\ NaOH + CaCO_3 \quad (18)$$

Deoarece NaOH este mult mai solubil decît $Ca(OH)_2$, *p*H-ul soluţiei creşte peste 13,4, în funcţie de concentraţia bazei (tabelul 1). El este favorabil unui proces avansat de depoluare a apei amoniacale.

Procesul (18) poate să apară cînd se schimbă tratamentul în cursul depoluării unei ape, conform procedeului propus.

În apa poluată NaOH rezultat din procesul (18) acţionează cum s-a arătat la $Ca(OH)_2$. Procesul se redă prin ecuaţia:

$$2NaOH + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (19)$$

Depoluarea unei ape amoniacale cu NaOH (18) la fierbere, faţă de reactivul Nessler, durează 1—3,5 ore (fig. 6 şi tabelele 2 şi 3).

Tabelul 2

DATE PRIVIND DEPOLUAREA APEI CU 1,25% NH_3, SUB ACŢIUNEA UNOR BAZE ŞI PRIN BARBOTARE CU AER, LA TEMPERATURA OBIŞNUITĂ

Cantităţi: 10 ml apă cu 1,25% NH_3*.

Nr. crt.	Bază	Timp de depoluare, min		
		F	N, g	N, s
1	CaO respectiv $Ca(OH)_2$; 0,40 g	140	148	210
2	Na_2CO_3; 0,78 g	153	160	220
3	$CaO + Na_2CO_3$; 1,18 g respectiv NaOH	150	158	218

* În tabel notaţiile reprezintă: *F* — timpul pînă la reacţia negativă a NH_3 (din aerul barbotat prin soluţie), faţă de fenolftaleină; *N*(*g*) — timpul pînă la reacţia negativă a NH_3 (din aerul barbotat prin soluţie), faţă de reactivul Nessler; N(s) — timpul pînă la reacţia negativă a NH_3 (din apa supusă depoluării), faţă de reactivul Nessler.

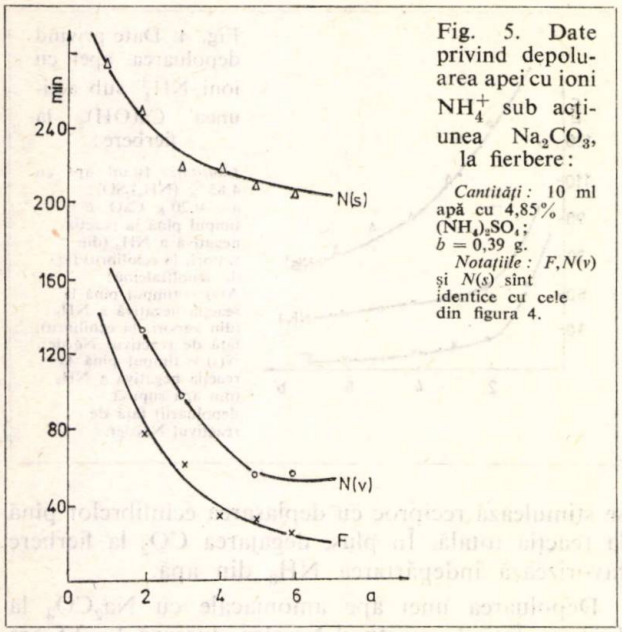


Fig. 5. Date privind depoluarea apei cu ioni NH_4^+ sub acțiunea Na_2CO_3, la fierbere:

Cantități: 10 ml apă cu 4,85% $(NH_4)_2SO_4$; $b = 0{,}39$ g.
Notațiile: F,N(v) și *N(s)* sînt identice cu cele din figura 4.

Tabelul 3

DATE PRIVIND DEPOLUAREA UNEI APE CU IONI NH_4^+ SUB ACȚIUNEA BAZELOR LA FIERBERE. PROCESUL DE DEPOLUARE A DURAT PÎNĂ LA REACȚIA NEGATIVĂ A NH_3 DIN VAPORI, LA ECHILIBRU, FAȚĂ DE FENOLFTALEINĂ

Cantități: 20 ml apă cu cu 1,25% NH_3

Nr. crt.	Baza	Cantitatea de amoniac liber și ionizat, mg/ml, luată în probă	Cantitatea de amoniac liber și ionizat, mg/ml, rămasă după depoluare (fenolftaleină-vapori)
1	CaO; 0,80 g respectiv $Ca(OH)_2$	12,5	3,49
2	Na_2CO_3; 1,56 g	12,5	1,36
3	CaO + Na_2CO_3; 0,36 g respectiv NaOH	12,5	1,18

Ținînd seama de cele prezentate, se poate reține că:

— Dintre substanțele cu caracter bazic utile la depoluarea apei amoniacale, ușor accesibile tehnic, fac parte $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, amestecul acestora cu formare de NaOH și altele.

— Na_2CO_3, nefolosit pînă în prezent în procedeele de depoluare a apei amoniacale, prezintă unele avantaje. Astfel, depoluarea apei cu Na_2CO_3 necesită cel mai scurt timp de fierbere, dintre cazurile studiate.

Totodată se realizează un sistem omogen (Na_2CO_3 este solubil în apă) și mai puțin caustic.

La hidroliză, această substanță dă CO_2 care favorizează degajarea NH_3 din apă. De aceea, se consideră Na_2CO_3 ca cea mai potrivită substanță la depoluarea apei amoniacale prin fierbere, cu recuperarea NH_3.

— NH_3 poate fi recuperat prin formarea de $(NH_4)_2SO_4$ în prezența acidului sulfuric diluat, în soluție apoasă etc.

— După recuperarea celei mai mari părți de NH_3, din apă, este avantajos ca depoluarea să continue la rece, în prezența uneia dintre bazele sus-menționate și sub un curent de aer.

— Un astfel de procedeu de depoluare a apei poate fi aplicat la orice scară, laborator, pilot și altele. Esențial este de a alcaliniza apa poluată la un *p*H 11,3 (cazul Na_2CO_3) și de a îndepărta NH_3 din apă, prin fierbere sau cu un curent de aer. Dacă îndepărtarea NH_3 din apă se face pînă la reacția negativă a acestuia față de reactivul Nessler, se realizează o depoluare foarte avansată.

5. *Procedeu de depoluare a apei cu amoniac și săruri de amoniu*

a. Depoluarea apei amoniacale cu recuperarea amoniacului

În prima fază, apa poluată cu amoniac (cu ioni NH^+_4) este alcalinizată la *p*H 11,3 cu Na_2CO_3 și adusă la fierbere. În aceste condiții, sărurile de amoniu sînt convertite în NH_3, care trece în faza gazoasă de deasupra apei (poluate) împreună cu CO_2 și vaporii de apă. Pentru purificare și uscare, NH_3 este trecut prin coloane cu CaO, NaOH (solid) sau amestec de CaO și NaOH (solid). Din faza gazoasă, NH_3 este fixat pe H_2SO_4 (sau pe alt acid) sau, simplu, în soluție apoasă.

Procesul de depoluare continuă pînă la reacția negativă a NH_3 din vapori, față de fenilftaleină.

Aparatura: Instalația de depoluare a apei cu recuperarea NH_3 este asemănătoare celei folosite în distilare (fig. 7). Dimensiunile instalației se aleg în funcție de cantitatea de apă poluată și ținînd cont că procesul durează aproximativ o oră (față de fenolftaleină) după care el se repetă cu cantități noi de apă poluată.

Reactivii: Cantitatea de Na_2CO_3 este aproximativ cea stoichiometrică și se adaugă în mod treptat; trebuie menținut *p*H-ul la aproximativ 11,3. De exemplu, la 10 ml apă poluată (cu 1,25% NH_3 legat) sînt necesare 0,4 g Na_2CO_3. Respectînd raportul, cei doi componenți pot fi în cantități oricît de mari.

Amoniacul, purificat și uscat, se poate fixa pe H_2SO_4 în jur de 40—50%. Pe măsură ce se formează $(NH_4)_2SO_4$, la soluție se adaugă noi cantități de

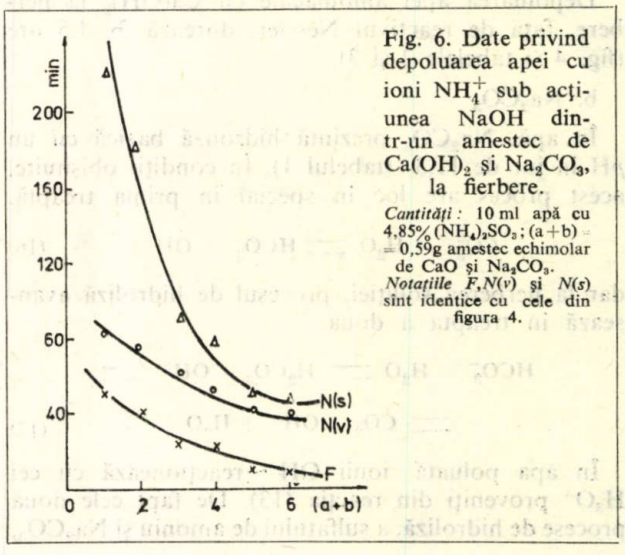


Fig. 6. Date privind depoluarea apei cu ioni NH_4^+ sub acțiunea NaOH dintr-un amestec de $Ca(OH)_2$ și Na_2CO_3, la fierbere.

Cantități: 10 ml apă cu 4,85% $(NH_4)_2SO_4$; (a+b) = 0,59g amestec echimolar de CaO și Na_2CO_3.
Notațiile F,N(v) și *N(s)* sînt identice cu cele din figura 4.

H_2SO_4 concentrat. Din soluția concentrată cristalizează $(NH_4)_2SO_4$. La fel, amoniacul poate fi obținut în soluția apoasă,. Pentru aceasta, el este trecut prin mai multe vase cu apă, în serie. Ultimul vas conține H_2SO_4 40—50% pentru ca NH_3 să nu mai scape în atmosferă.

În faza a doua, apa încă poluată este trecută din instalația de recuperare a amoniacului într-un bazin, în care se află una dintre substanțele: Na_2CO_3, CaO respectiv $Ca(OH)_2$, sau un amestec din acesta, ce dă NaOH. Depoluarea se face acum la temperatura obișnuită sub un curent de aer, fără să se mai recupereze amoniacul rămas în cantitate mică.

Depoluarea continuă pînă cînd apa dă o reacție negativă (pentru NH_3), față de reactivul Nessler.

Instalație: Un vas adecvat prevăzut la partea inferioară cu un sistem pentru barbotare energică de aer, prin apa supusă depoluării. Dimensiunile vasului sînt în funcție de cantitatea de apă poluată.

Reactivi: Na_2CO_3 sau CaO respectiv $Ca(OH)_2$, eventual un amestec din aceste două substanțe ce dă NaOH.

Cantitatea de bază este aproximativ cea stoichiometrică și se adaugă în mod treptat. Prezența sau lipsa bazei în apa supusă depoluării se apreciază după valoarea *p*H-ului acesteia. De exemplu, la depoluarea apei cu Na_2CO_3 *p*H-ul se menține în jur de 11,3 prin adaos din această substanță.

b. Depoluarea apei amoniacale fără recuperarea amoniacului

Dacă apa este poluată cu o cantitate mică de amoniac și săruri de amoniu, de exemplu în jur de 1 mg/ml, depoluarea ei se face începînd cu faza a II-a a procesului *A* menționat.

Astfel, apa poluată se introduce într-un bazin în care se află una dintre substanțele: Na_2CO_3, respectiv CaO sau $Ca(OH)_2$, sau un amestec din acestea ce dă NaOH și depoluarea se face la temperatura obișnuită, sub un curent de aer. Instalația, cantitatea de reactivi și controlul depoluării sînt la fel ca în cazul *A*, menționat.

II. Concluzii

1. Se propune depoluarea apei cu amoniac (NH_3) și săruri de amoniu (cu ioni NH^+_4), în două faze. În prima fază, se face depoluarea apei cu recuperarea celei mai mari părți de NH_3 din apă. Apoi, în faza a doua, depoluarea apei continuă pînă la un grad foarte avansat.

Pentru depoluarea apei cu recuperarea NH_3, în prima fază, se propune Na_2CO_3 la fierbere. Această substanță are o hidroliză bazică și conferă soluției apoase un *p*H în jur de 11,3, suficient pentru depoluare. În plus, cu Na_2CO_3 rezultă un sistem omogen (substanța este solubilă în apă) și puțin caustic. La descompunere, Na_2CO_3 dă CO_2 care favorizează îndepărtarea amoniacului din apă.

Procesul continuă pînă la reacția negativă a NH_3 (din vapori) față de fenolftaleină.

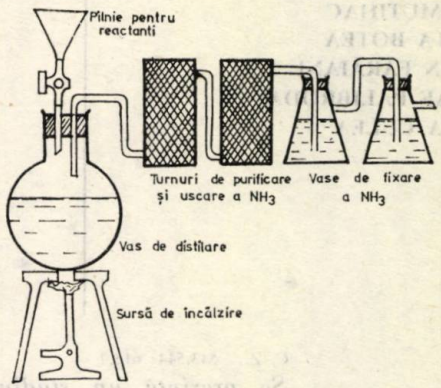


Fig. 7. Instalația pentru depoluarea apei cu amoniac și săruri de amoniu (cu ioni NH^+_4).

3. Amoniacul poate fi recuperat ca atare (purificat și uscat), ca hidroxid de amoniu sau sub formă de săruri de amoniu, cum este $(NH_4)_2SO_4$ și altele.

4. Depoluarea apei în faza a doua, poate continua cu Na_2CO_3 propus în această lucrare. Dacă se folosește $Ca(OH)_2$, acesta dă cu Na_2CO_3 (rămas din prima fază) NaOH, ce conferă apei un *p*H către 13,5.

5. Cantitatea de bază folosită la depoluarea apei cu săruri de amoniu este aproximativ cea stoichiometrică. Ea se adaugă în mod treptat. Prezența sau absența bazei în apa supusă depoluării se apreciază după *p*H-ul acesteia. De exemplu, în cazul Na_2CO_3, *p*H-ul apei supuse depoluării se menține în jur de 11,3, prin adaos din această substanță.

Bibliografie

1. KOSTRIKINA, E Yu Energetik, **17**, 1969, p. 24,
2. EGOTOVA, E. L, KRASNOSHCHEKOV, V. V., PATRIKEEVA, T. M., PEPELYAEV, F. V., STOLBON, F. V. Kosm. Biol. Med. **4**, 1970, p. 56
3. CHOULAT GUSTAV (Prima Carl Still), Ger. Offen 2055563 (Cl. C 10 K)—1972.
4. * * * Aşahi Chemical Industry Co. Ltd., Fr 1453722 (Cl.C 01C)—1967
5. KAMINSKI, S, PISCHINGER, E, PREUSS, M. Prezemysl. Chem., **45**, 1966, p. 379
6. * * * Ebara-Infilco Co. Ltd., Brit. 1,035,257 (Cl. C.02b)—1966
7. * * * Chemiebau Dr. A. ZIEREN GmbH, Nath. Appl. Ger., 6412485 (Cl.C.01C)—1965
8. * * * MERCK, Art. Nr. 10024, Merckoquant — Ammonium Test.
9. CĂDARIU, I. Chimie Fizică Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 281
10. SĂNDULESCU, D. Chimie Fizică, vol. I, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1979, p. 543.
11. AYRES, G. H., Quantitative Chemical Analysis, IInd Edition, Harper International Edition, New York, p. 58.
12. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E, Chimie analitică cantitativă, Ediția IV, Ed. didactică și pedagogică, București, p. 97.
13. CHARLOT, G. Les méthodes de la Chimie analitique. Analyse quantitative minérale, Masson et C-ie Editeurs, Paris, 1966, p. 612.
14. STOCKDALA, D. Analyst, **84**, 1959, p. 667.
15. GEIGER, E., Helv. Chim. Acta. **25**, 1942, p. 1453
16. REITEMEIER, R. F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 1943, p. 393.
17. CRAWLEY, R. H., Anal. Chim. Acta, **7**, 1952, p. 63.
18. RILEY J. P. Anal. Chim. Acta, **9**, 1953, p. 575.
19. BOHNSTEDT, U. Z. Anal. Chem., **163**, 1958, p. 415.
20. BOLLETER, W. T., BUSHMAN, C. J., TIDWELL, P. W., Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 592.
21. WEARNE, J. T. Analyt. Chem., **35**, 1963, p. 327.
22. SIMMENAUER, A., Acta Chim. Hung., **33**, 1962, p. 295.
23. KLIBUS, A. K., NAZARCHUK, T. H. J. Anal. Chem. U.R.S.S., **16**, 1961, p. 80.
24. YAVUZ ATAMAN, O. Mark H. B. Jr. Analyt. Chem., **49**, 1977, p. 1331.

Intrat în redacție: 23.XII.1980.

* * *

ELENA NEGOESCU
LUCIA MUTIHAC
MARIETA BOTEA
CARMEN FĂRĂIANU
NICOLAE PALIBRODA
MONICA CULEA

Studiul compoziției uleiului volatil obținut din mușețel *(Matricaria Chamomillae)*

C. Z.: 543.544: 615.7

Se prezintă un studiu al compoziției chimice a uleiului volatil obținut din mușețel de proveniență indigenă realizat prin corelarea rezultatelor obținute prin analiza spectrală a camazulenei izolată prin cromatografie pe strat subțire, compararea datelor de reținere cromatografice determinate experimental, cu cele din literatură și identificarea compușilor chimici prin cuplaj cromatografie de gaze — spectrometrie de masă.

A study on the chemical composition of a volatile oil obtained from wild camomile of indigenous origin is presented. The study has carried out by correlating the results obtained from the spectral analysis of chamazulene isolated by thin layer chromatography, by comparing the experimental chromatographic data with the literature ones and by the identification of the chemical compounds by coupling gas chromatography with mass spectrometry.

Изучался химический осостав летучего масла, полученного из ромашки. Для этого коррелировались данные спектрального анализа камазулена, изолированного тонкослойной хроматографией, сопоставлялись экспериментальные данные по хроматографической задерждке с литературными данными и идентифицировались химические соединения сопоставлением газхроматографии с массспектрометриеэ.

În cercetările chimice asupra principiilor active din mușețel *(Matricaria Chamomillae)* s-a studiat cu precădere uleiul volatil și conținutul în camazulenă. Uleiul volatil se găsește în florile de mușețel localizat în perii glandulari, mai puțin în partea verde a plantei [1]. K i e s e l e v a [2] studiind acumularea și localizarea uleiului volatil și a camazulenei în învelișurile florale ale plantei, în frunze și tulpină arată că cel mai bogat în ulei volatil este receptacolul (0,68 g%) și cantitatea cea mai mare de camazulenă se găsește în uleiul volatil obținut din florile tubulare (13,28 mg%). Conținutul în ulei volatil și principii azulenogenice variază în limite mari de la țară la țară, de la regiune la regiune și de la an la an [1, 3, 4].

Există un număr mare de publicații care prezintă date referitoare la conținutul în ulei volatil, conținutul în camazulenă și în alte principii active existente în uleiul volatil obținut din mușețelul provenit din diferite țări [3—13]. Aceste studii evidențiază existența în uleiul volatil și a altor compuși chimici cu acțiune terapeutică cunoscută ca: farnesen, α-bisabolol, bisabololoxid I și II, bisabolonoxid și en-in-dicicloeter.

Un studiu sistematic asupra florilor de mușețel de proveniență indigenă s-a impus datorită faptului că țara noastră se numără printre puținele țări exportatoare de mari cantități de mușețel și că aprecierea calității florilor de mușețel pe piața internațională se face după: origine, aspect, impurități, conținut în ulei volatil, conținut în camazulenă. I u r a c e c și colaboratorii [14—15], au determinat conținutul în ulei volatil și azulene în mușețelul românesc arătând, că acesta conține cantități apreciabile de ulei volatil (0,37—0,67%g) și că, conținutul în azulene variază între 10,34—14,50 mg%.

În această lucrare se prezintă un studiu de caracterizare a compoziției chimice a uleiului volatil obținut din florile de mușețel de proveniență indigenă urmărindu-se în special compușii chimici cu acțiune terapeutică menționați în literatura de specialitate [3—13]. Cercetarea compoziției s-a realizat prin corelarea informațiilor obținute din: analiza spectrală a camazulenei izolată prin cromatografie pe strat subțire; compararea datelor de reținere obținute prin cromatografie de gaze cu cele din literatură; identificarea compușilor chimici prin cuplaj cromatografic de gaze — spectrometrie de masă.

Partea experimentală

Uleiul volatil s-a obținut din florile de mușețel uscate prin antrenare cu vapori de apă conform metodei indicată de Farmacopeea română [16] în

Ing. ELENA NEGOESCU, chim. LUCIA MUTIHAC, chim. MARIETA BOTEA și chim. CARMEN FĂRĂIANU, ICECHIM, București, Centrul de chimie fizică.
Dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA și fiz. MONICA CULEA, Intitutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca.

aparatul de distilare propus de Verzar și colaboratorii [9].

Izolarea camazulenei prin cromatografia pe strat subțire s-a realizat folosind ca fază staționară silicagel GF_{254} (D. C. Fertigplatten), ca fază mobilă eter de petrol și *n*-pentan și pentru localizare reacția cu reactivul aceto-fosforic în mediu acid la 100°C. Camazulena izolată prin cromatografie pe strat subțire preparativă s-a analizat cu un spectrofotometru UV-vizibil Karl Zeiss Jena (R.D.G.). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1 comparativ cu cele din literatură [3].

Tabelul 1

SPECTRELE ÎN UV ȘI VIZIBIL AL CAMAZULENEI

Compusul	λ, nm			
	experimental	menționate în literatură		
		[19]	[20]	[21]
Camazulena	207,4; 213; 245; 287; 304,5; 337,4; 352; 368,1 611,2; 675,6 783,7.	600	610	370

Determinările gaz-cromatografice pentru compararea datelor de reținere, s-au realizat cu un cromatograf de gaze Carlo Erba model 2200 dotat cu un detector cu ionizare în flacără folosind pentru separare coloane cromatografice cu umplutură SE-30 și OV-101 indicate în literatură [7] în condițiile prezentate în tabelul 2. Timpii de reținere relativi la două etaloane: α-bisabolol și guajazulenă s-au prezentat în tabelul 3. Pentru o ilustrare a întregii compoziții s-au prezentat cromatogramele obținute în figurile 1—5.

Cuplajul gaz-cromatografie-spectrometrie de masă s-a realizat cu un cromatograf de gaze Perkin Elmer model 990 cuplat cu un spectrofotometru de masă cu dublă focalizare Varian MAT 311 folosind pentru separare o coloană capilară de sticlă cu SE-30 în condițiile de lucru menționate în tabelul 2. Cromatograma obținută este prezentată în figura 6, iar spectrele de masă în figurile 7.*a—f*. Fazele staționare și suporturile folosite pentru separările cromatografice au fost procurate de la firma Carlo Erba — Italia, iar coloana capilară a fost preparată la ICECHIM-CCF după metoda propusă de prof. dr. Grob (Universitatea Zurich — Elveția) [17].

Determinările cantitative s-au realizat gaz-cromatografic pe coloana capilară cu SE-30 în condițiile Ba prin metoda standardului intern (guajazulenă de puritate 99,5%, firma Dragoco). Factorii de răspuns față de guajazulenă calculați conform conceptului de număr efectiv de atomi de carbon [18] sînt prezentați în tabelul 4.

Tabelul 2

COLOANELE CROMATOGRAFICE ȘI CONDIȚIILE DE LUCRU PENTRU ANALIZA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A ULEIULUI VOLATIL

Condiții de lucru	A coloană de sticlă cu umplutură 1,8 m × 4 mm (d.i.)	B coloană capilară de sticlă 30 m × 0.30 mm (d. i.)	C coloană de sticlă cu umplutură 2 m × 4 mm (d. i.)
Umplutură	SE — 30 depus în proporție de 10% pe Gas Chrom. Q 80—100 mesh, condiționată la 200°C timp de 36 ore cu 20 ml/min argon.	SE — 30 preparată conform metodei propusă de Grob (17 condiționată la 200°C timp de 24 ore cu 3 ml/min argon.	OV—17 depus în proporție de 2,5% pe Chromosorb W 100—120 mesh, condiționată timp de 36 ore cu 20 ml/min cu argon.
Regimul de temperatură al coloanei	izoterm 100°C și 175°C	a izoterm 150°C și 180°C; b programat 60—180°C cu 4°C/min	programat multilinear 100—150°C cu 8°C/min, izoterm 5 minute, 150—240°C cu 8°C/min
Temperatură injector, °C	200	200	200
Gaz-purtător	azot	hidrogen	azot
Debit gaz-purtător prin coloană, ml/min	40	5 (raport de splitare 1:20)	38
Debit hidrogen, ml/min	32	30	40
Debit aer, ml/min	300	300	300
Cantitatea de probă introdusă în cromatograf, μl	0,1	0,1	0,2 (divizat în raportul 1:20)
Viteza hîrtiei la înregistrator, inch/h	20	20	20

Tabelul 3

TIMPII DE REȚINERE RELATIVI LA GUAJAZULENĂ ȘI α BISABOLOL PENTRU COMPUȘII IDENTIFICAȚI ÎN ULEIUL VOLATIL COMPARATIV CU CEI MENȚIONAȚI ÎN LITERATURĂ

Nr. crt.	Compus	SE-30									OV-17			
		coloană cu umplutură					coloană capilară				coloană cu umplutură			
		experimental				lit. [7]	experimental			lit. [7]	experimental			lit. [7]
		cond. A100°C		cond. A175°C		150°C	cond. B150°C		cond. B180°C		cond. C			130°C
		F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2
1	Farnesen	0,26	0,37	0,31	0,44	0,26	0,30	0,40	0,37	0,50	0,32	0,40	0,37	0,50
2	Bisabolol oxid II	0,61	0,73	0,66	0,93	0,64	0,66	0,89	0,67	0,92	0,72	0,90	0,68	0,93
3	α-bisabolol	0,70	1,00	0,71	1,00	0,70	0,75	1,00	0,73	1,00	0,80	1,00	0,74	1,00
4	Camazulena	0,80	1,16	0,85	1,17	0,82	0,88	1,17	0,92	1,26	0,98	1,22	0,96	1,30
5	Bisabolol oxid I	0,89	1,28	0,90	1,25	0,90	0,96	1,26	0,97	1,33	0,94	1,18	0,92	1,25
6	Guajazulenă	1,00	1,41	1,00	1,39	1,00	1,00	1,34	1,00	1,37	1,00	1,25	1,00	1,36
7	En-in-dicicloeter	—	—	1,31	1,82	1,41 *Cis+ trans*	1,28	1,81	1,24	1,72	1,34	1,68	1,24 (cis)	1,68

$F_1 = t_{R\text{compus}}/t_{R\text{guajazulenă}}$ = timp de reținere relativ față de guajazulenă

$F_2 = t_{R\text{compus}}/t_{R\text{bisabolol}}$ = timp de reținere relativ față de bisabolol

Tabelul 4

FACTORII DE RĂSPUNS AI DETECTORULUI CU IONIZARE ÎN FLACĂRĂ CALCULAȚI CONFORM CONCEPTULUI DE NUMĂR EFECTIV DE ATOMI DE CARBON

Nr. crt.	Compus	Formulă brută	M	NEC	$f_{i,E}$
1	Farnesen	$C_{15}H_{25}$	204,00	14,60	0,99
2	Bisabolol oxid II	$C_{15}H_{22}O_2$	234,00	14,53	1,15
3	Bisabolon oxid + bisabolol	$C_{15}H_{24}O$	220,00	14,68	1,07
4	Camazulena	$C_{14}H_{16}$	184,00	13,50	0,97
5	Bisabolol oxid I	$C_{15}H_{22}O_2$	234,00	14,53	1,15
6	Guajazulenă	$C_{16}H_{18}$	210,00	15,00	1,00
7	En-in-dicicloeter	$C_{14}H_{14}O$	198,00	15,50	0,91

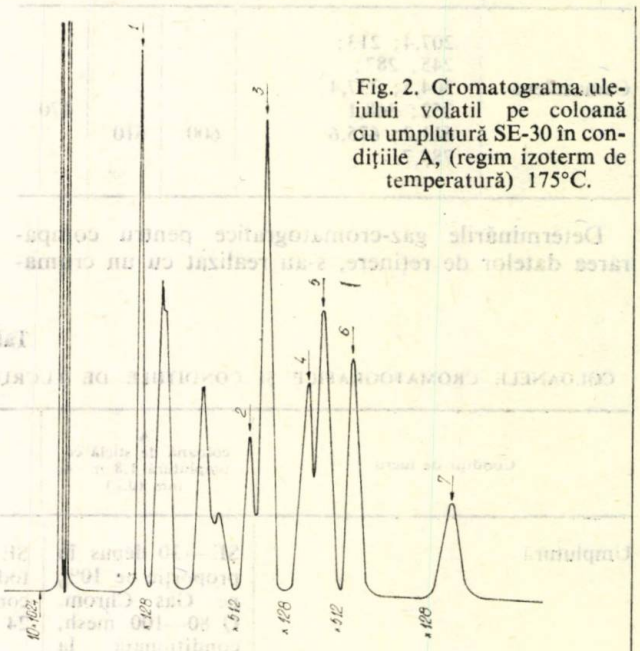


Fig. 2. Cromatograma uleiului volatil pe coloană cu umplutură SE-30 în condițiile A, (regim izoterm de temperatură) 175°C.

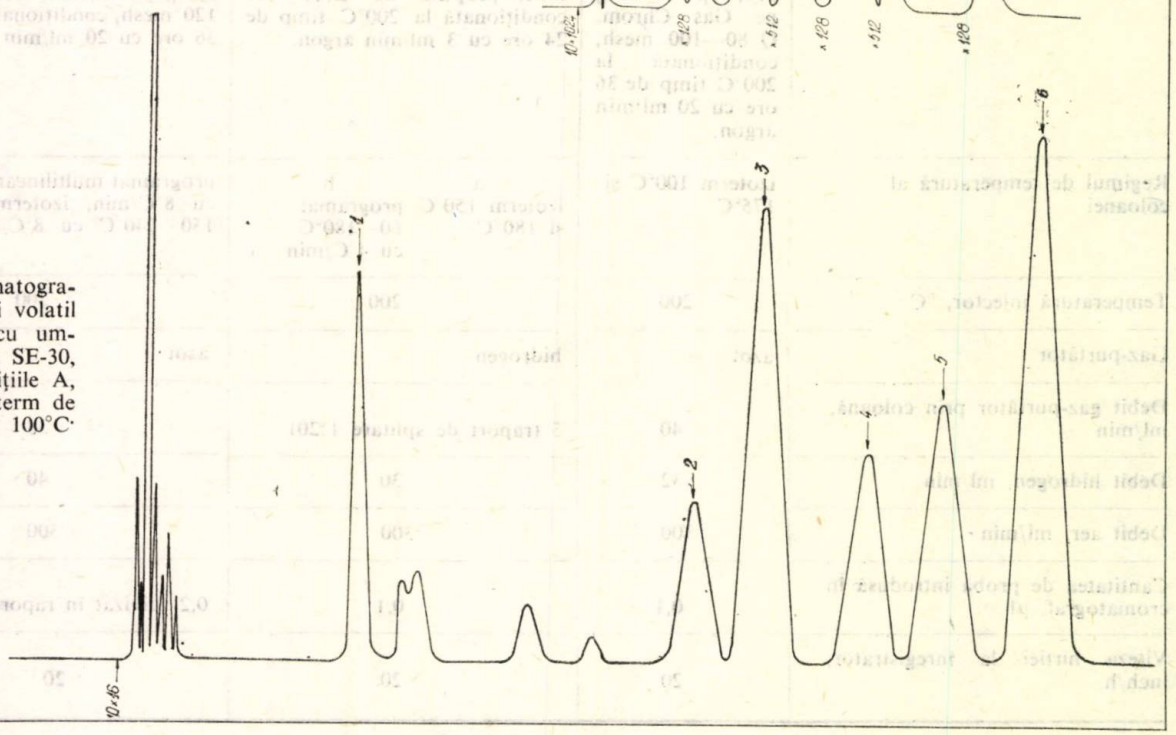


Fig. 1. Cromatograma uleiului volatil pe coloană cu umplutură SE-30, în condițiile A, (regim izoterm de temperatură) 100°C.

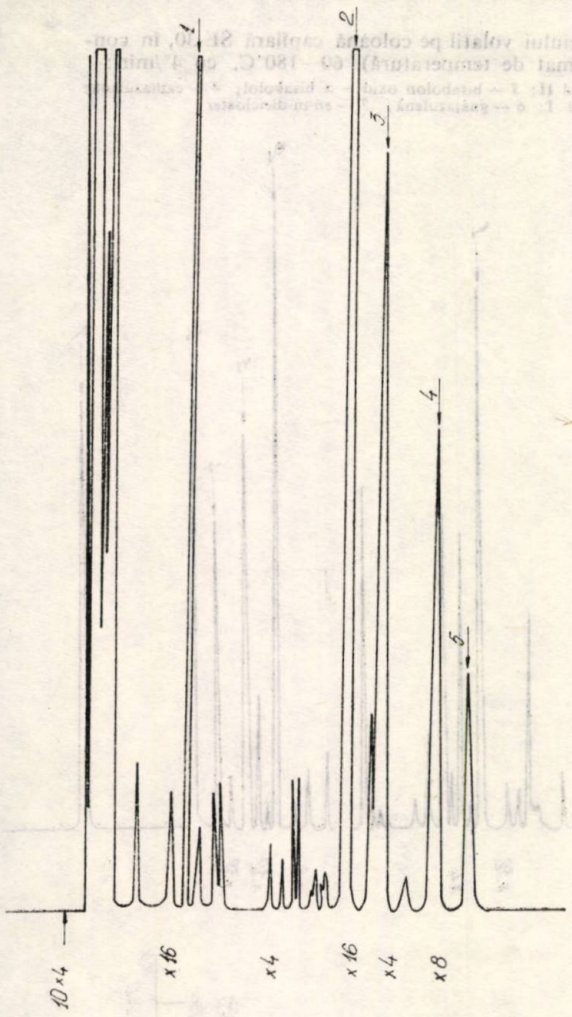


Fig. 3. Cromatograma uleiului volatil pe coloană capilară SE-30, în condițiile B, (regim izoterm de temperatură) 150°C.

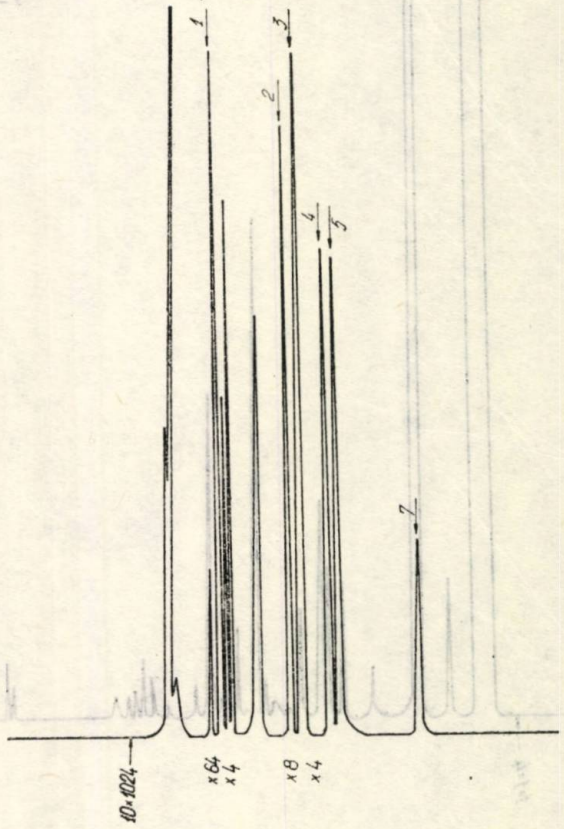


Fig. 4. Cromatograma uleiului volatil pe coloană capilară SE-30, în condițiile B, (regim izoterm de temperatură) 180°C.

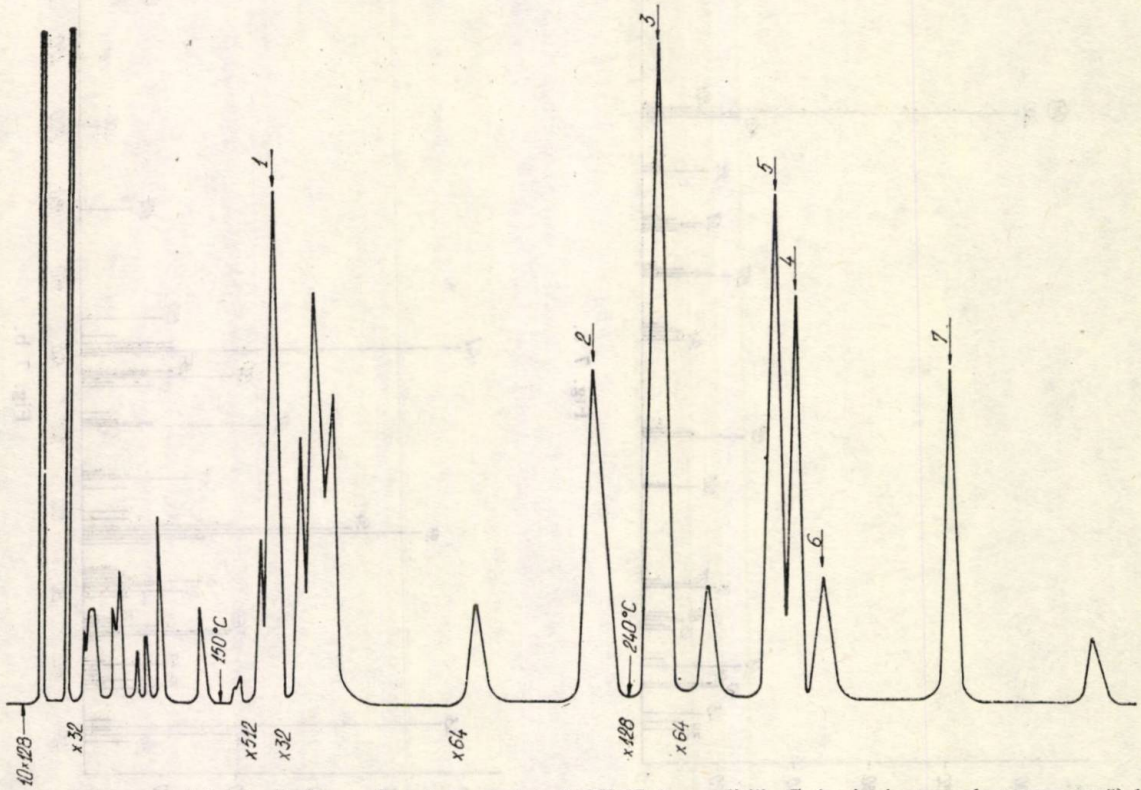
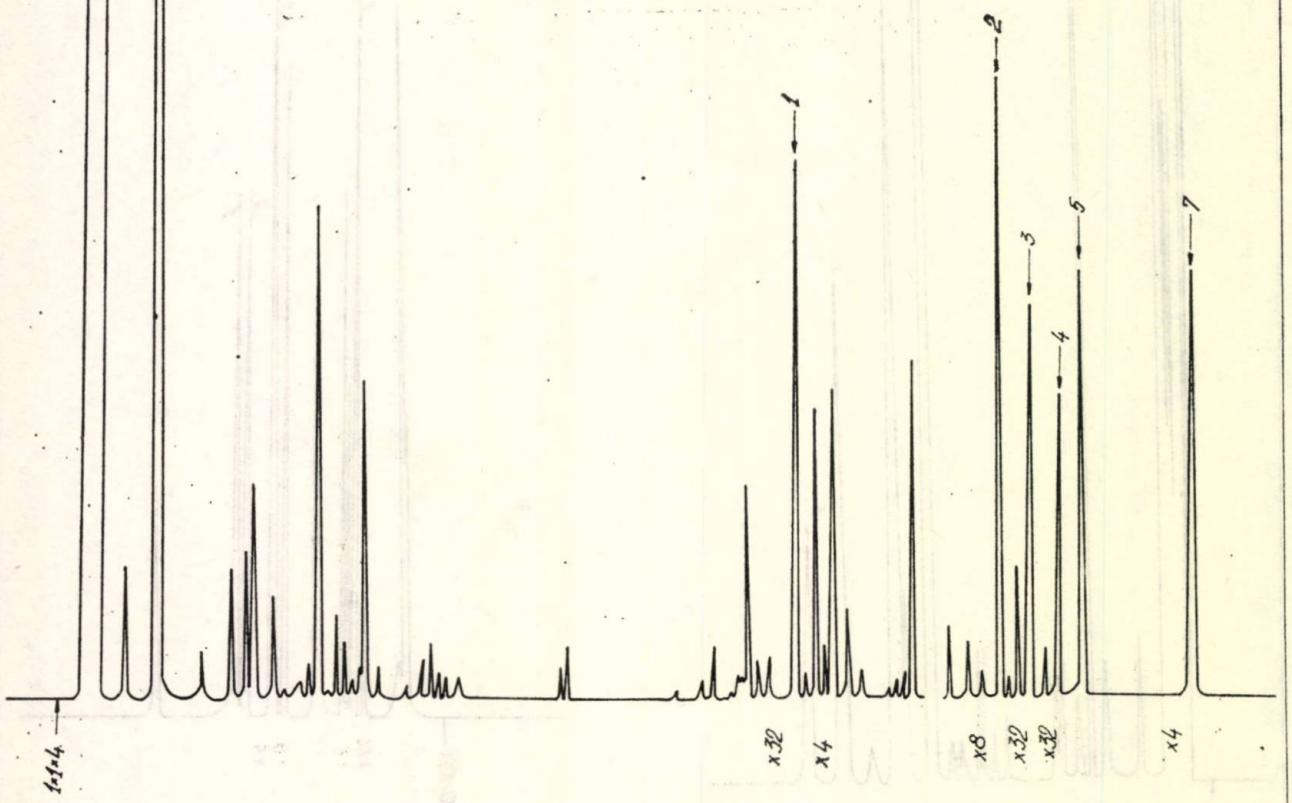


Fig. 5. Cromatograma uleiului volatil pe coloană cu umplutură OV-17, în condițiile C, (regim izoterm de temperatură) 130°C.

Fig. 6. Cromatograma uleiului volatil pe coloană capilară SE-30, în condiţiile B, (regim programat de temperatură), 60–180°C, cu 4°/min:
1 — farnesen; *2* — bisabolol oxid II; *3* — bisabolon oxid + α bisabolol; *4* — camazulenă; *5* — bisabolol oxid I; *6* — guajazulenă; *7* — en-in-dicicloeter;



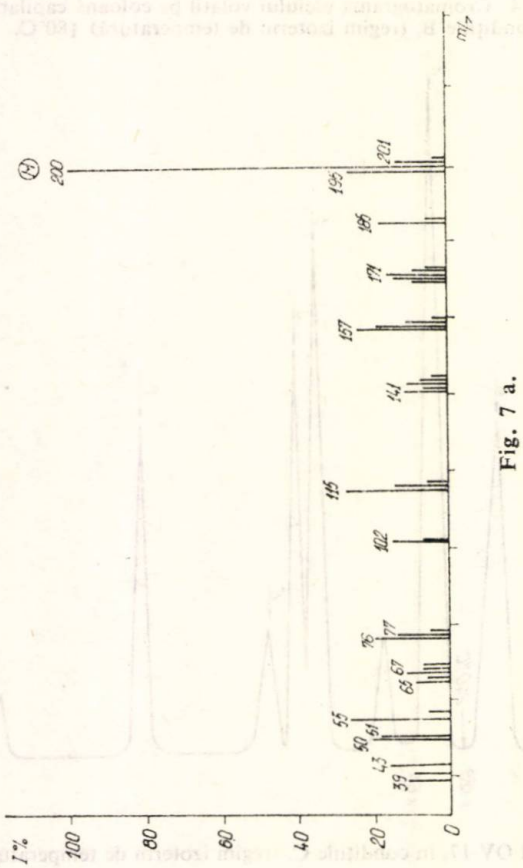


Fig. 7 a.

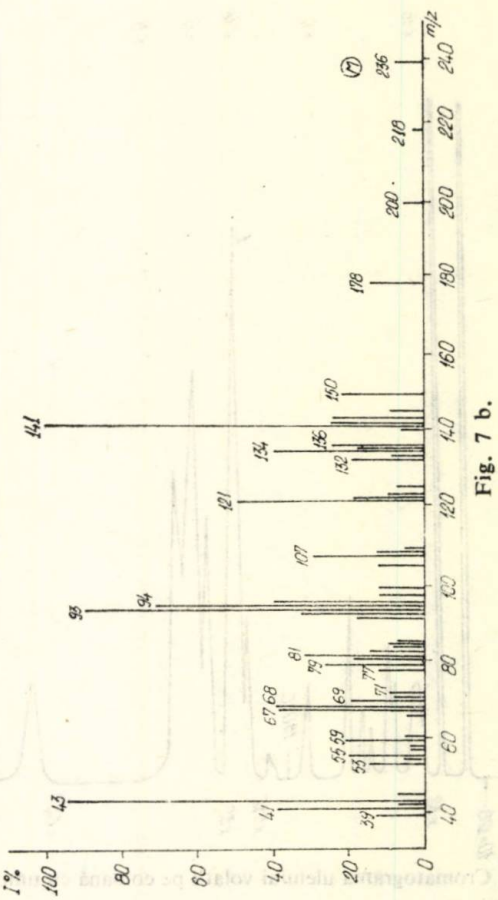


Fig. 7 b.

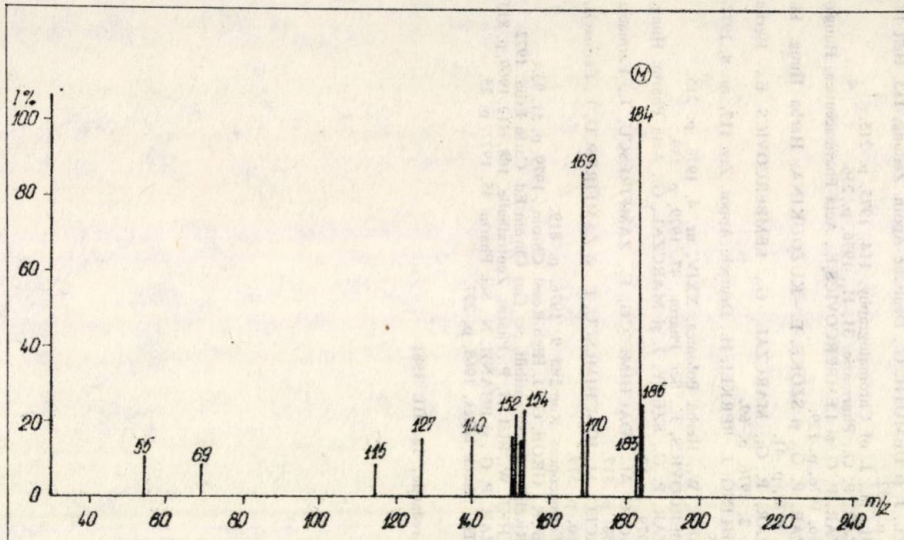


Fig. 7 c.

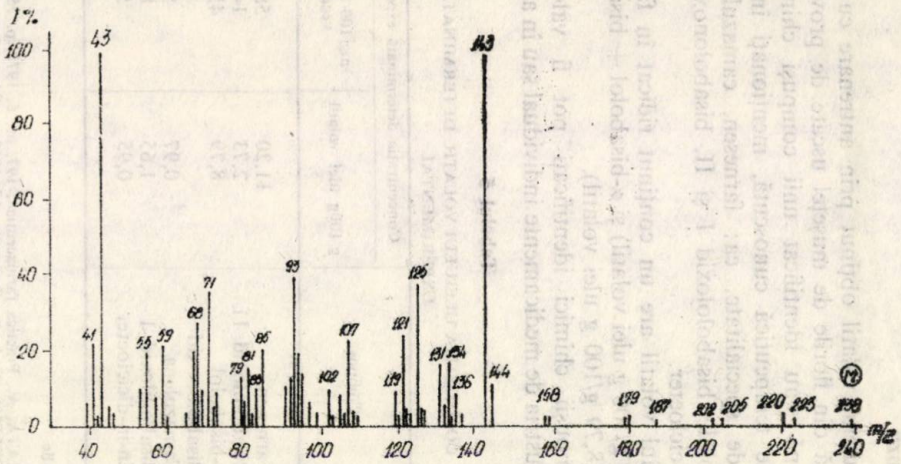


Fig. 7 d.

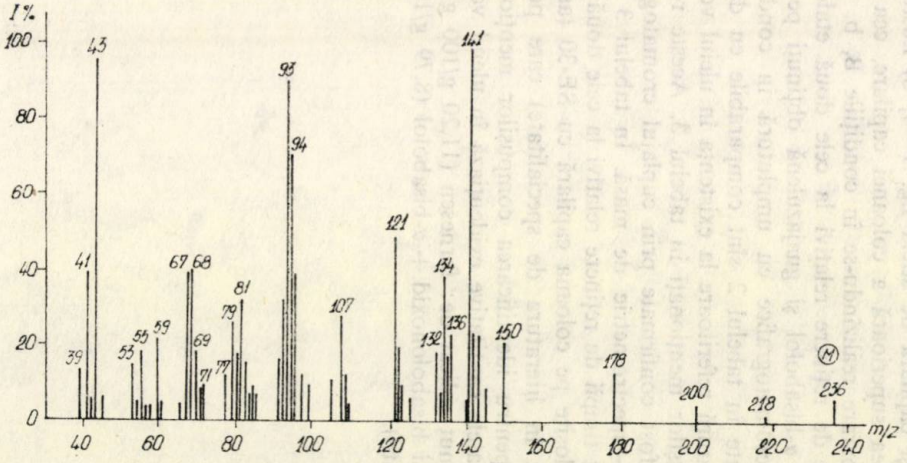


Fig. 7 e.

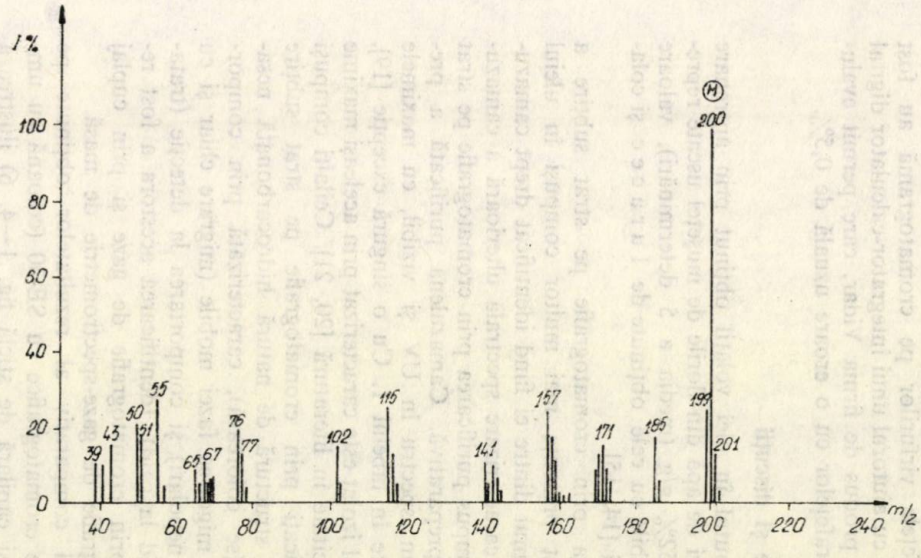


Fig. 7 f.

7. *a-f.* Spectrele de masă ale compușilor identificați prin cuplaj CG-MS

Suprafeţele vîrfurilor pe cromatogramă au fost calculate cu ajutorul unui integrator-calculator digital Autolab produs de firma Vidar, care permit evaluarea suprafeţelor cu o eroare uzuală de 0,5%.

Rezultate şi discuţii

Conţinutul în ulei volatil obţinut prin antrenare cu vapori de apă din florile de muşeţel uscate reprezintă 0,52% g/g (media a 5 determinări), valoare comparabilă cu cele obţinute de I u r a c e c şi colaboratorii [14, 15].

Analiza prin cromatografie pe strat subţire a evidenţiat prezenţa mai multor compuşi în uleiul volatil, unul dintre ei fiind identificat drept camazulenă. O caracterizare spectrală ulterioară a camazulenei a impus purificarea prin cromatografie pe strat subţire preparativă. Camazulena purificată a prezentat un spectru în UV şi vizibil, cu maximele prezentate în tabelul 1. Cu o singură excepţie [19], compusul izolat este caracterizat prin aceleaşi maxime cu cele citate în literatură [20, 21]. Ceilalţi compuşi neidentificaţi prin cromatografie pe strat subţire indică o structură de natură hidrocarbonată nesaturată, (se colorează), caracterizată prin comportarea la migrarea fazei mobile (migrare chiar şi cu solvenţi nepolari) şi comportarea la detecţie (tratament acid la cald). Identificarea acestora a fost realizată prin cromatografie de gaze şi prin cuplaj cromatografie de gaze-spectrometrie de masă.

Studiul comparativ al rezultatelor obţinute pe coloanele cromatografice cu SE-30 (coloană cu umplutură şi capilară de sticlă fig. 1—4, 6) ilustrează eficacitatea superioară a coloanei capilare, cea mai bună separare realizîndu-se în condiţiile B, b.

Timpii de reţinere relativi la cele două etaloane folosite: α-bisabolol şi guajazulenă obţinuţi pe coloanele cromatografice cu umplutură în condiţiile menţionate în tabelul 2 sînt comparabile cu datele din literatură referitoare la existenţa în uleiul volatil a compuşilor menţionaţi în tabelul 3. Aceste rezultate au fost confirmate prin cuplajul cromatografie de gaze—spectrometrie de masă. În tabelul 3 s-au prezentat timpii de reţinere relativi la cele două etaloane folosite pe coloana capilară cu SE-30 (aspect neîntîlnit în literatura de specialitate) care pot fi folosiţi pentru identificarea compuşilor menţionaţi.

Rezultatele cantitative evidenţiază în uleiul volatil un conţinut ridicat de: farnesen (11,20 g/100 g ulei volatil) şi bisabolonoxid + α-bisabolol (8,79 g/100 g ulei volatil).

Concluzii

În uleiul volatil obţinut prin antrenare cu vapori de apă din florile de muşeţel uscate de provenienţă indigenă s-au identificat unii compuşi chimici cu acţiune terapeutică cunoscută, menţionaţi în literatura de specialitate, ca: farnesen, camazulenă, α-bisabolol, bisabololoxid I şi II, bisabolonoxid, en--in-di-cicloeter.

Uleiul volatil are un conţinut ridicat în farnesen (11,20 g/100 g ulei volatil) şi α-bisabolol + bisabolonoxid (8,79 g/100 g ulei volatil).

Compuşii chimici identificaţi pot fi valorificaţi în industria de medicamente individual sau în amestec.

Tabelul 5

COMPOZIŢIA ULEIULUI VOLATIL DETERMINATĂ EXPERIMENTAL

Nr. crt.	Compus	Concentraţia determinată experimental	
		g/100g ulei volatil	mg/100 material vegetal
1	Farnesen	11,20	58,30
2	Bisabololoxid 11	2,73	14,20
3	α-bisabolol	8,79	45,70
4	Bisabolonoxid		
5	Camazulena	0,97	5,04
6	Bisabololoxid 1	1,65	8,60
7	En-in-dicicloeter	0,95	5,00

Bibliografie

1. CARATA, A., Practica farmaceutică, **197**, nr. 6, 1975, p. 75.
2. KIESELEVA, E. J. A., Farmatiia, **18**, 1969, p. 34.
3. SCHILCHER, H., Planta Medica **23**, 1973, p. 132.
4. HOLZL, J. şi DEMUTH, G., Deutsche Apoth. Zeitung, **113**, Heft 18, 1973, p. 132.
5. GLASL, H., J. of Chromatography, **114**, 1975, p. 215.
6. VERZAR, P. G., Pharmazie, **31**, H$_4$, 1976, p. 256.
7. VERZAR, P. G. şi LEMBERCOVICS E., Acta Pharmaceutica, Hungarica, **46**, 1976, p. 129.
8. VERZAR, P. G., şi SZÖKE, E.—KUZOUKINA, Herba Hung. **18**, nr. 1, 1979, p. 41.
9. VERZAR, P. G., MARCZAL, G., LEMBERCOVICS E., Herba Hung. **2**, 1976, p. 69.
10. REICHLING, J., BERKEI, H., Deutsch. Appot. Ztg. **117**, nr. 8, 1977, p. 275.
11. DEBSKA, W., Herba Polonica, **XXIV**, nr. 4, 1978, p. 215.
12. LEMBERCOVICS, E., Sci. Pharm., **47**, 1979, p. 330.
13. VERZAR, P. G., SZEGY, J. şi MARCZAL, G., Acta Pharm. Hung. **29**, 1979, p. 13.
14. IURACEC Al., IOACHIMESCU, E., ZAMFIRESCU, I., Farmacia **6**, 1958, p. 517.
15. IURACEC, Al., IOACHIMESCU, E., şi ZAMFIRESCU, I., Farmacia, **8**, 1960, p. 579.
16. * * * Farmacopeea Română 9, 1976, p. 819.
17. GROB, K., GROB, G., J. High Resol. Chrom., 1979, p. 31, 93.
18. * * * Rivelatori Ultrasensibili, per Gas Chrom Ed. Carlo Erba, 1972
19. POETHKE, W., BULIN, P., Pharm. Zentralhalle, **108**, H12, 1969, p. 813
20. VERZAR, P. G., şi BHANH, N., Sci. Pharm. **45**, 1977, p. 25.
21. * * * The Merck Index, 1968, p. 227.

Intrat în redacţie: 12. III. 1981

NICULINA BOLD
AURELIA TUDOR

Determinarea spectrofotometrică a B(III) cu acid alizarin sulfonic

C.Z. 546.27:543.42.062

Se prezintă o metodă simplă pentru determinarea spectrofotometrică a borului în soluţie apoasă cu acid alizarin sulfonic. Reactivul propus permite determinarea borului respectînd legea Lambert-Beer între limitele 0,4—5,6 μg/cm³. Lucrarea prezintă condiţiile optime de lucru şi tratează despre raportul stoechiometric, care este B : R = 1 : 1.

A simplified method for the spectrophotometric determination of boron in aqueous solution with alizarin sulphonic acid is presented. The proposed reagent allows the spectrophotometric determination of boron, observing the Lambert-Beer law within 0.4—5.6 μg/cm³ limits. The paper reveals the optimum working conditions and deals with the stoichiometric ratio which is B:R = 1:1.

Описан простой метод спектрофотометрического определения бора в водном растворе ализаринсульфоновой кислоты. Предложенный реагент позволяет определить бор с соблюдением закона Ламберта-Бира в пределах 0,4—5,6 мг/см³. Представлены оптимальные условия работы и обсуждается стойхиометрическое соотношение, равное B:P = 1:1.

În literatura de specialitate, pentru determinarea spectrofotometrică a borului au fost propuşi o serie de reactivi organici: coloranţi derivaţi ai hidroxiantrachinonei [1—5], reactivi pe bază de curcumin [6, 7], derivaţi ai trifenilmetanului [8], derivaţi ai flavonelor [9] sau diferiţi coloranţi organici bazici care formează complecşi coloraţi cu ionul BF_4^- [10]. Cu majoritatea acestor reactivi se lucrează în condiţii strict controlate. Astfel, cu coloranţii antrachinonici [1—3] se lucrează în medii de acid sulfuric concentrat, iar intensitatea maximă a culorii este atinsă după cîteva ore, ceea ce face utilizarea lor foarte puţin comodă. Prin metodele cu curcumin şi morin [6, 9], sînt necesare evaporări la temperaturi controlate şi se vor utiliza solvenţi organici anhidri. De aceea analiştii au căutat şi aplicat metode de determinare spectrofotometrică a borului în soluţie apoasă atît în domeniul vizibil [4, 5, 7, 8], cît şi în domeniul ultraviolet [11, 12] care prezintă avantajul rapidităţii şi al operativităţii uşoare.

În această lucrare se prezintă un alt reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a borului în soluţie apoasă şi anume sarea de sodiu a acidului alizarin sulfonic (AS), un derivat al hidroxiantrachinonei.

Partea experimentală

Aparatura

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu spectrofotometru Pye-Unicam Series 2 iar măsurătorile de *p*H cu *p*H-metru Radelkis.

Ing. NICULINA BOLD, Institutul de fizică şi inginerie nucleară, Bucureşti.
Ing. AURELIA TUDOR, Institutul de reactori nucleari energetici, Piteşti.

Reactivii folosiţi

- soluţie de acid boric, p. a. Merck
- sarea de sodiu a acidului alizarin sulfonic, p. a. Merck
- veronal sodic, p. a. Merck
- KH_2PO_4, p. a. Merck
- alcool metilic, p. a. Reactivul
- NaOH, p. a. Merck
- acid citric, p. a. Reactivul
- acid clorhidric, p. a. Reactivul

Punerea în evidenţă a formării complecşilor

La compararea spectrului unei soluţii ce conţine numai reactivul, cu spectrul soluţiei, care conţine atît reactivul AS cît şi acidul boric, s-a constatat o deplasare hipsocromă a maximelor, punîndu-se astfel în evidenţă formarea unui complex între acidul boric şi reactiv.

Complexul acidului boric cu AS prezintă absorbţia maximă la lungimea de undă de 436 nm, în timp ce reactivul singur are un maxim la 522 nm.

Spectrele de absorbţie ale reactivului şi complexului corespunzător cu acidul boric sînt date în figura 1.

Variaţia cu pH-ul

Deoarece reactivul folosit AS este indicator, deci culoarea lui variază cu *p*H-ul soluţiei, s-a urmărit influenţa *p*H-ului asupra amestecurilor de acid boric cu reactivul studiat.

S-au utilizat soluţii-tampon fosfat monopotasic — acid citric şi veronal — acid clorhidric.

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 2.

Se observă că domeniul optim de *p*H pentru formarea complexului cu acidul alizarin sulfonic este între 7,5—8,2.

În ceea ce privește volumul de soluție-tampon, adăugat, acesta nu influențează absorbția complexului. S-a ales un volum de 1 cm³ soluție-tampon la 25 cm³ probă.

Determinarea raportului de combinare

Pentru determinarea raportului de combinare prin metoda variațiilor continue [13] s-au folosit soluții izomolare de acid boric și acid alizarin sulfonic 2.10^{-3} M. Maximul de absorbție este la un raport de concentrații acid boric—reactiv de 1 : 1, ceea ce duce la concluzia că se formează un compus cu raportul de combinare acid boric : reactiv de 1 : 1, (fig. 3.).

Influența solvenților organici

S-a urmărit influența cîtorva solvenți organici asupra absorbției complexului utilizîndu-se o concentrație de 40% (vol.) solvent organic (CH_3OH; C_2H_5OH; $(CH_3)_2CO$; i-C_3H_8—OH).

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 4.

Se observă că numai CH_3OH produce o creștere importantă a absorbției, ceilalți solvenți influențează mai puțin.

Stabilitatea în timp

Absorbția maximă a complexului acid boric cu acidul alizarin sulfonic la 436 nm se menține constantă timp de 12 ore după care începe să crească ușor.

Determinarea constantei condiționale aparente de stabilitate

Pentru determinarea constantei condiționale de stabilitate s-au utilizat mai multe metode: metoda Benesi-Hildebrand [15], metoda Scott [16], metoda Ingmann [17] și metoda Siefker [18].

Tăria ionică s-a menținut constantă ($\mu = 0{,}4$) prin adăugarea unei soluții de NaCl.

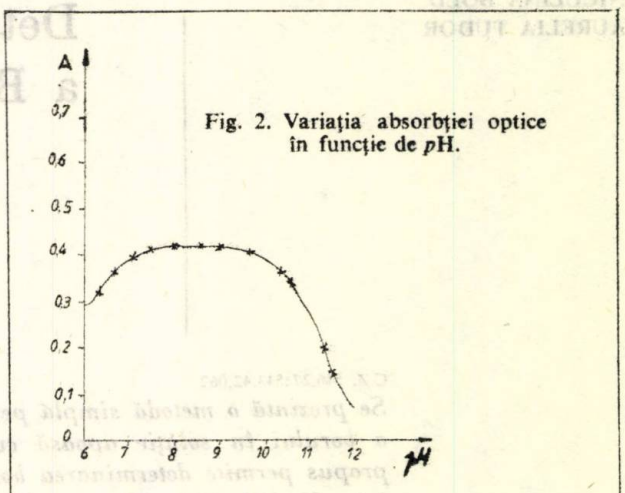


Fig. 2. Variația absorbției optice în funcție de *p*H.

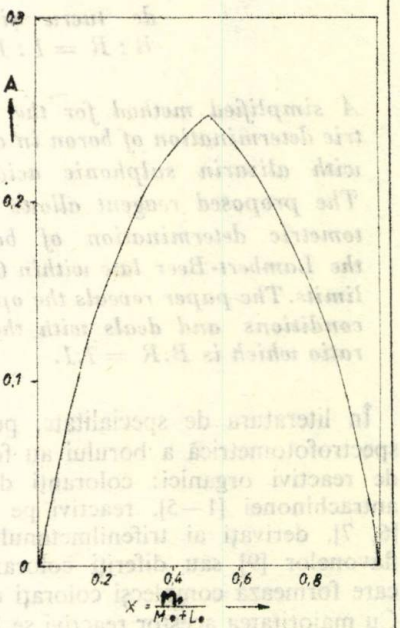


Fig. 3. Determinarea raportului de combinare, în sistemul H_3BO_3—AS. $2 \cdot 10^{-2}$M

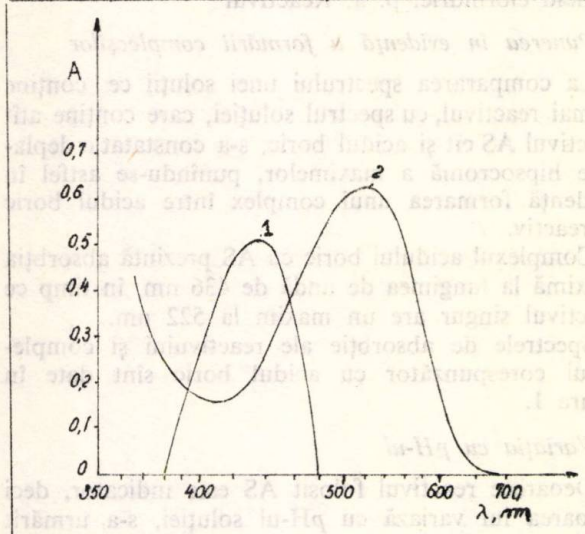


Fig. 1. Variația absorbției optice în funcție de lungimea de undă:
1 — spectrele de absorbție ale complexului H_3BO_3—AS; *2* — spectrele de absorbție ale reactivului AS.

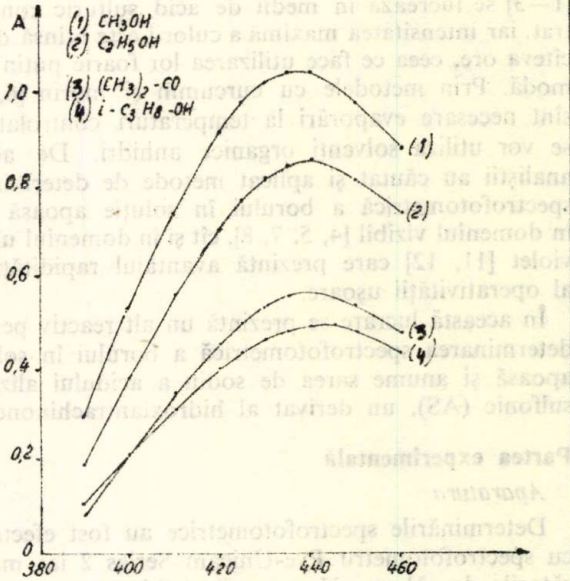


Fig. 4. Influența solvenților organici asupra absorbției complexului H_3BO_3—AS.

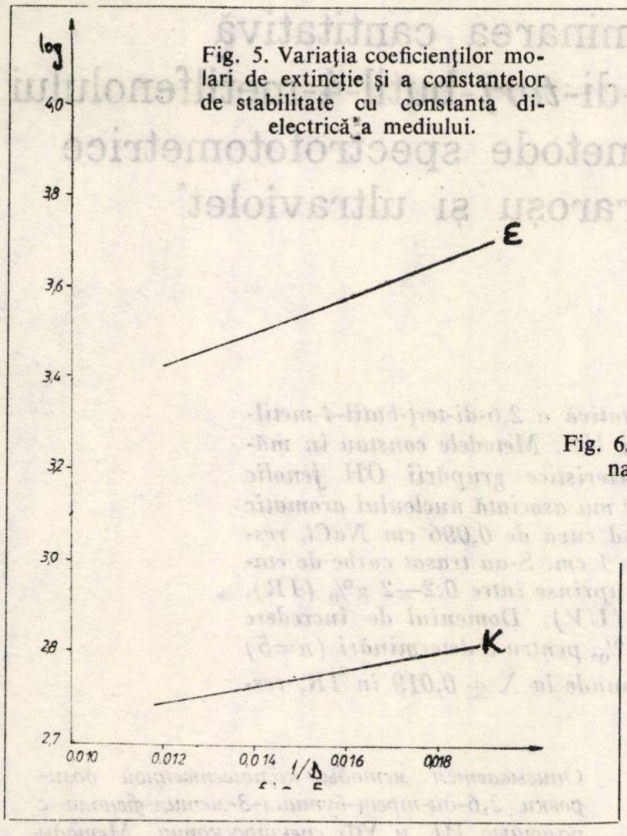


Fig. 5. Variaţia coeficienţilor molari de extincţie şi a constantelor de stabilitate cu constanta dielectrică a mediului.

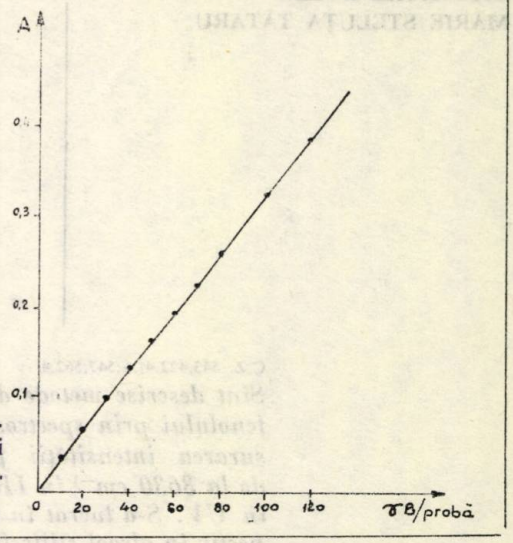


Fig. 6. Curba de etalonare a complexului H_3BO_3—AS.

Toate metodele utilizate au dat valori comparabile pentru coeficienţii molari de extincţie şi constantele condiţionale aparente de stabilitate (tabelul 1).

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE STABILITATE ŞI COEFICIENŢILOR MOLARI DE EXTINCŢIE DETERMINATE PRIN DIFERITE METODE

Nr. crt.	Metoda	Complexul H_3BO_3—AS	
		K	ε
1	Benesi-Hildebrand	445	2390
2	Scott	480	2330
3	Ingmann	443	—
4	Siefker	478	—

Avînd în vedere influenţa CH_3OH asupra absorbţiei complexului, s-au calculat valorile ε şi K în medii mixte apă-alcool metilic, cu diferite concentraţii de alcool metilic (% vol.). S-a observat o dependenţă liniară a logaritmilor coeficienţilor molari de extincţie şi constantelor aparente de stabilitate de inversul constantei dielectrice (fig. 5 şi tabelul 2).

Tabelul 2

VARIAŢIA LOGARITMILOR CONSTANTELOR DE STABILITATE ŞI COEFICIENŢILOR MOLARI DE EXTINCŢIE CU CONCENTRAŢIA DE ALCOOL METILIC

Nr. crt.	Concentraţia de alcool, % vol.	1/D	Complex H_3BO_3—AS	
			log K	log ε
1	0	0,01278	2,692	3,451
2	10	0,01342	2,707	3,479
3	20	0,01428	2,732	3,515
4	40	0,01640	2,755	3,582

Metoda de analiză

Pentru determinarea spectrofotometrică a borului (0,4—5,6 μm/cm³) cu acid alizarin sulfonic se adaugă 5 cm³ soluţie apoasă AS 5×10^{-3}M, 1 cm³ soluţie-tampon *p*H 7,5—8,2 şi se aduce la volum constant de 25 cm³ cu apă distilată; se măsoară absorbţia la 436 nm în cuve de 1 cm.

Curba de etalonare este dată în figura 6.

Pentru a urmări influenţa ionilor străini asupra determinării B în soluţie apoasă cu acid alizarin sulfonic, s-au preparat o serie de soluţii sintetice conţinînd cîte 100 γ *B* şi diferiţi cationi. S-a stabilit astfel că în determinarea a 100 γ B cu acid alizarin sulfonic nu jenează Li(500 γ), Na(500 γ), Co(100 γ), Cu(100 γ) şi UO_2(100 γ) în prezenţă de oxalat 2%, erorile încadrîndu-se în limitele ± 0,2%.

Concluzii

S-au studiat prin metoda spectrofotometrică condiţiile optime de formare a complexului acidului boric cu acidul alizarin sulfonic şi s-a stabilit o metodă de determinare spectrofotometrică a borului în soluţie apoasă.

Maximul de absorbţie al complexului s-a stabilit la 436 nm, absorbţia variind proporţional cu concentraţia de bor în domeniul 0—5,6 μg/cm³ bor în 25 cm³ probă.

Metoda pusă la punct s-a aplicat la o serie de amestecuri sintetice de acid boric cu diferiţi cationi, obţinîndu-se o eroare maximă de ± 0,2%.

Metoda este simplă, rapidă şi nu necesită aparatură complicată.

Raportul de combinare a complexului format este de 1 : 1.

Bibliografie

1. CIURBANOV, M. V., PALILOVA, N. I., Agrochimia, 2, 1966, p. 121.
2. ANDREEVA, Z. F., DEIKOVA, Z. E., Dokladî TSKHA, 149, 1969, p. 293.
3. GUPTA, H.K.L., BOLTZ, D. F., Anal. Lett. 4, nr. 3, 1971, p. 1961.
4. NAZARENKO, V. A., VINKOVEŢKAIA, S. Y., Ukr. Khim. J., 38, nr. 2, 1972, p. 126.
5. HÜRO, K., Bunseki Kagaku, 12, nr. 8, 1963, p. 703.
6. HAYES, M. R., Metcolfe, J., Analyst, 8 , 1962, p. 956.
7. GRIFFITH, G. R., LAIRD, R. M., Anal. Chim. Acta, 59, 1972, p. 302.
8. PETROVSKY, V., Talanta, 10, 1963, p. 1979.
9. MURATA, A., YAMANCHI, F., Nippon Kagaku Zasshi, 79, 1958, p. 1 454.
10. PARALESCU, Rev. Chim., 25, nr. 11, 1974, p. 923.
11. HÜRO, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1962, p. 1097.
12. HÜRO, K., Bunseki Kagaku, 10, 1961, p. 999.
13. JOB, P., Ann. Chim. Phys., 9, 1928, p. 113.
14. BENT, H. E., FRENCH, C. L., J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 568.
15. BENESI, H. A., HILDEBRAND, J. H., J. Am. Chem. Soc., 71, 1949, p. 2 703.
16. SCOTT, R. L., J. Phys. Chem., 75, 25, 1971, p. 38—43.
17. INGMANN, F., Talanta, 20, 1973, p. 993.
18. SIEFKER, J. R., Anal. Chim. Acta, 52, 1970, p. 545.

Intrat în redacţie: 15. V. 1980

GHEORGHE ROLEA
MARIE STELUȚA TĂTARU

Determinarea cantitativă a 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolului prin metode spectrofotometrice în infraroșu și ultraviolet*

C.Z. 543.422.4/.6:547.562.4

Sînt descrise metode de dozare cantitativă a 2,6-di-terț-butil-4-metilfenolului prin spectroscopie în IR și UV. Metodele constau în măsurarea intensității frecvenței caracteristice grupării OH fenolic de la 3630 cm^{-1} în IR, respectiv 290 mμ asociată nucleului aromatic în UV. S-a lucrat în toluen, utilizînd cuva de 0,096 cm NaCl, respectiv în alcool etilic folosind cuva de 1 cm. S-au trasat curbe de etalonare pe domeniile de concentrații cuprinse între 0,2—2 g% (IR), respectiv $0{,}2\times10^{-2}$—2×10^{-2} g% (UV). Domeniul de încredere pentru un nivel de probabilitate de 95%, pentru 5 determinări (n=5) calculat cu distribuția Student corespunde la $\bar{X}\pm0{,}019$ în IR, respectiv $\bar{X}\pm0{,}014$ în UV.

The methods for the quantitative determination of 2,5-di-tertiarybuthyl-4-methyl-phenol are described by IR and UV spectroscopy. The methods consist of measuring the frequence intensities which are characteristic to the phenolic OH group at 3630 cm^{-1} in IR and at 290 mμ associated to the aromatic nucleus in UV, respectively. The working medium was toluene using a 0.096 cm NaCl cell and ethanol using a 1 cm cell, respectively. Standard curves are traced within concentration fields from 0.2 to 2 g % (IR) and from 0.2×10^{-2} to 2×10^{-2} g % (UV), respectively. The confidence range for a probability level of 95 % for five determinations (n=5), calculated through Student distribution corresponds to $X=\pm0.019$ for IR and $X=\pm0.014$ for UV.

Описывается методы количественной дозировки 2,6-ди-трет-бутиил-3-метил-фенола с помощью ИК и УФ спектроскопии. Методы заключаются в измерении интенсивности частоты, специфической группировке фенольного ОН при 3630 $см^{-1}$ в ИК, соответственно 290 тμ для ароматического ядра зв УФ. Работы проводились в толуоле, используя кювету 0,096 см NaCl, соответственно в этиловом спирте, в кювете 1 см Нанесены калибровачные кривые для интервалов концентраций 0,2—2% вес. (ИК), соответственно $0{,}2\times10^{-2}$—2×10^{-2}% вес. (УФ). Область увереннсти для 95% Вероятности, при 5 измерениях (n =5), расч танная с помощью распределения Студент, соответствует $X\pm0{,}019$ в ИК, соответственно $X\pm0{,}014$ в УФ.

Substanțele macromoleculare sub influența oxigenului, ozonului, radiațiilor în UV, căldurii, forțelor mecanice se degradează.

Diminuarea fenomenului de degradare a materialelor polimerice se realizează cu ajutorul unor substanțe organice sau anorganice, numite aditivi, care se încorporează în polimeri atît în postsinteza acestora, cît și la prelucrarea acestora.

Inhibarea degradării oxidative se face cu ajutorul antioxidanților. Clasele cele mai importante de antioxidanți fiind derivații fenolici și aminele aromatice.

Unul din cei mai utilizați antioxidanți din clasa fenolilor care se folosesc atît la inhibarea materialelor polimerice — elastomeri și materiale plastice, cît și a altor substanțe organice, este 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol, sintetizat de numeroase firme și cunoscut sub diferite denumiri comerciale ca: TOPANOL Ou OC (Imperial Chemical Industries), BHT (Monsanto) și IONOL (Schell) etc.

Principiile teoretice ale metodelor

Din punctul de vedere al spectroscopiei în IR, această clasă de compuși prezintă unele particularități față de alți fenoli.

Conform datelor din literatura de specialitate, [2], [4—8] frecvența vibrației de valență a grupei hidroxil neasociat din fenoli, este cuprinsă între 3594 cm^{-1} și 3615 cm^{-1} [1]. S-a constatat că în alchil fenoli, grupele alchilice substituite pe nucleul fenolic în pozițiile meta sau para, nu modifică frecvența vibrației grupei OH neasociat din fenoli, în timp ce alchil fenolii orto-disubstituiți absorb la frecvențe mai mari.

* Lucrare prezentată la „Microsimpozionul ICECHIM", ian. 1981

Fiz. GHEORGHE ROLEA și chim. MARIE STELUȚA TĂTARU, ICECHIM, București.

Acest fapt se datorează în cazul alchil fenolilor disubstituiți în pozițiile 2,6, împiedicării sterice produse de volumul mare al grupării grefate pe nucleul fenolic.

Fenolii *o*-disubstituiți cu grupe alchil voluminoase, cum este Topanolul, nu prezintă absorbție în regiunea ν OH asociat, ceea ce concordă cu proprietățile chimice ale grupei OH din acești compuși, care nu dau reacțiile specifice fenolilor și sînt insolubili în apă. Aceasta se explică pe baza împiedicării sterice a grupei OH fenolice de a forma legături de hidrogen cu moleculele de apă.

Spectrele acestor tipuri de fenoli prezintă o singură bandă intensă a hidroxilului neasociat la aproximativ 3 640 cm^{-1}.

Frecvența mărită a 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolului (3 633 cm^{-1}), față de fenolii obișnuiți (3 595 — 3 615 cm^{-1}), nu se poate explica însă numai prin efectul + I al grupei alchil (care se manifestă și la substituțiile în meta și para, dar la care frecvența OH neasociat este normală față de fenoli), ci și printr-o interacțiune mai complexă între atomul de hidrogen al grupării OH fenolic și substituenții alchilici grefați pe nucleu.

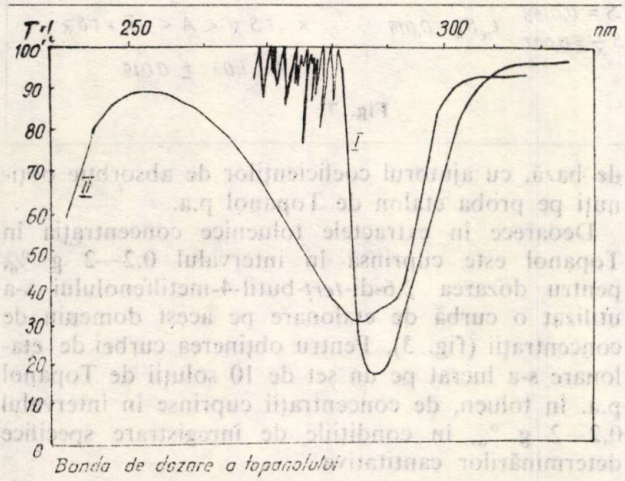
Pe baza considerațiilor teoretice prezentate s-a ales ca bandă de determinare cantitativă a Topanolului în IR, banda de la 3 630 cm^{-1}, caracteristică vibrației de valență a grupării OH neasociat din Topanol.

În domeniul UV spectrele aromatelor prezintă benzi caracteristice intense, la 180 mμ, 200 mμ și o bandă mai slabă la 260 mμ.

Apariția acestor trei benzi este asociată sistemului de electroni π din nucleul aromatic.

Aceste benzi sînt afectate de substituțiile pe nucleul aromatic care perturbă sistemul electronic al nucleului aromatic, prin efecte de rezonanță și efecte inductive. Ambele efecte de rezonanță și inductiv, se manifestă prin intensificarea benzilor.

În literatura de specialitate se arată că, substituenții alchilici intensifică și deplasează banda aromatelor de la 260 mμ către lungimi de undă mai mari. Acest efect este atribuit hiperconjugării C—H [3].



Banda de dozare a topanolului
I — în toluen
II — în etanol

Fig. 1.

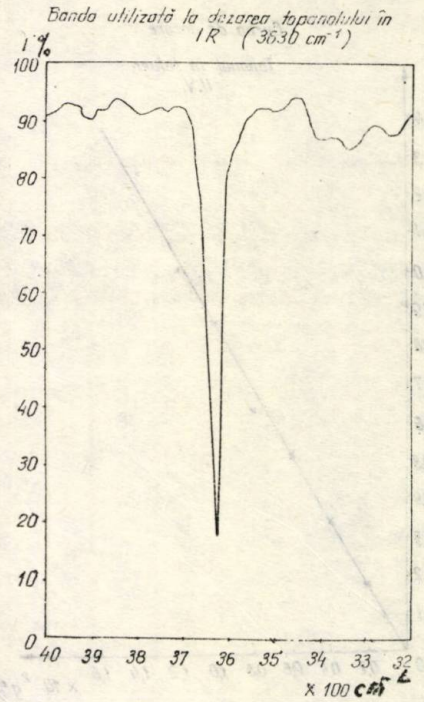


Fig. 2.

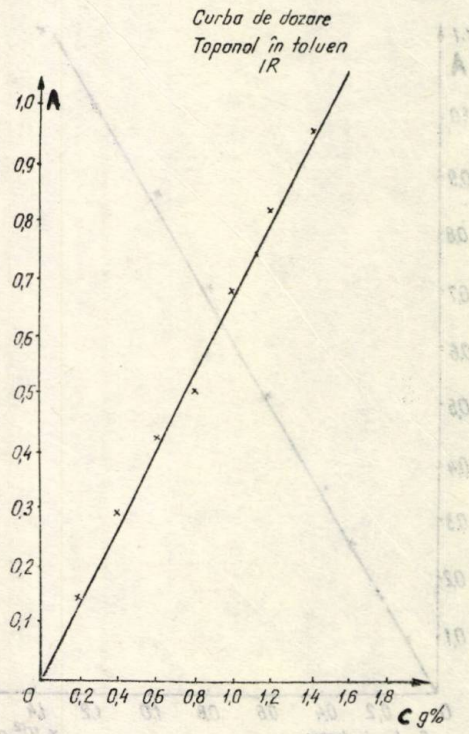


Fig. 3.

Pe baza acestor considerente, în Topanol apare o bandă caracteristică nucleului aromatic la 290 mμ, care a fost utilizată pentru dozarea Topanolului (fig. 1).

Modul de lucru

Metoda spectrofotometrică în IR de determinare cantitativă a Topanolului din extracte toluenice, s-a

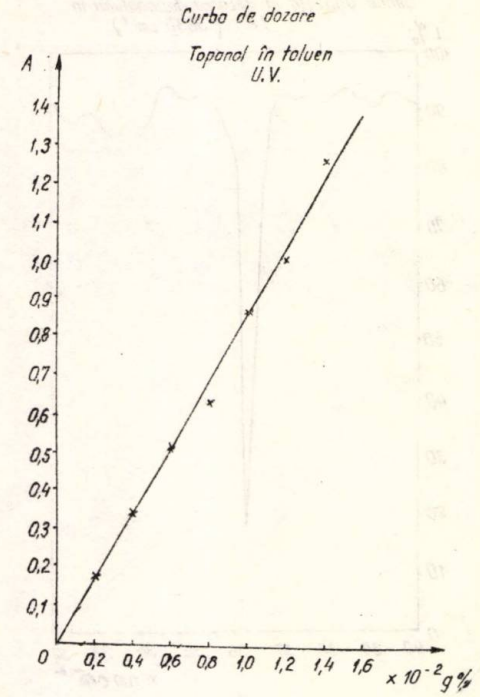


Fig. 4.

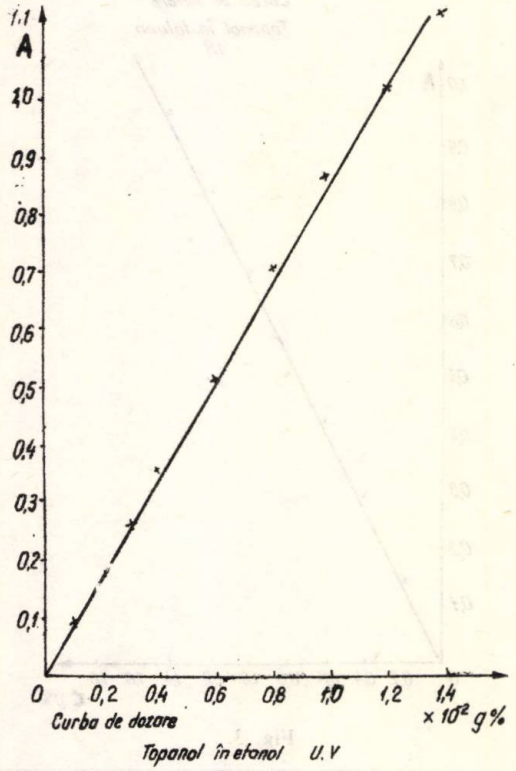


Fig. 5.

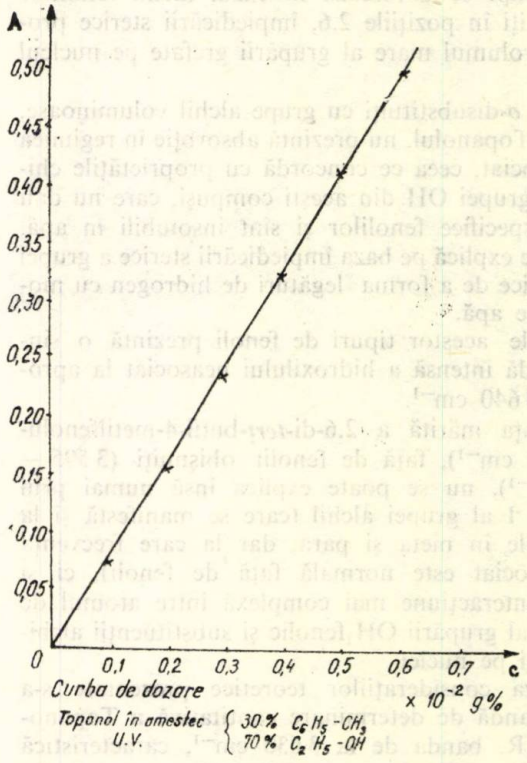


Fig. 6.

Rezultatele calculului statistic privind dozarea toponolului din toluen în IR

Nr crt	Toponol luat în lucru g%	Toponol găsit pe curba de dozare g%	Eroarea față de valoarea medie
1	1,03	1,04	+ 0,01
2	1,02	1,03	0,00
3	1,00	1,01	− 0,02
4	1,03	1,05	+ 0,02
5	1,01	1,02	− 0,01

$\bar{x} = 1,03$ $\alpha = 0,95$ $\bar{x} - ts < \bar{x}_i < \bar{x} - ts$

$n = 5$ $t_\alpha = 2,776$ $0,986 < \bar{x}_i < 1,074$

$S = 0,0158$ $t_\alpha S_{\bar{x}} = 0,019$ $\bar{x} - tS_{\bar{x}} < A < \bar{x} + tS_{\bar{x}}$

$S_{\bar{x}} = 0,007$

$A = 1,03 \pm 0,019$

Fig. 7.

pus la punct pe Spectrofotometrul SPECORD 75 IR, utilizînd cuva de 0,096 cm NaCl.

Măsurătorile de absorbție s-au efectuat pe banda de la 3630 cm^{-1}, (fig. 2) caracteristică vibrației de valență a grupei OH neasociat, prin metoda liniei de bază, cu ajutorul coeficienților de absorbție obținuți pe proba etalon de Topanol p.a.

Deoarece în extractele toluenice concentrația în Topanol este cuprinsă în intervalul 0,2—2 g %, pentru dozarea 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolului s-a utilizat o curbă de etalonare pe acest domeniu de concentrații (fig. 3). Pentru obținerea curbei de etalonare s-a lucrat pe un set de 10 soluții de Topanol p.a. în toluen, de concentrații cuprinse în intervalul 0,2—2 g %, în condițiile de înregistrare specifice determinărilor cantitative.

Valorile absorbanței benzilor de la 3630 cm^{-1}, calculate prin metoda liniei de bază, se înscriu pe ordonata graficului, iar pe abscisă se trec concentrațiile corespunzătoare soluțiilor utilizate.

Rezultatele calculului statistic privind dozarea toponului din toluen în UV

Nr crt	Toponol luat în lucru g%	Toponol găsit pe curba de dozare g%	Eroarea față de valoarea medie
1	0,534	0,52	− 0,004
2	0,514	0,53	+ 0,006
3	0,540	0,52	− 0,004
4	0,530	0,54	+ 0,016
5	0,528	0,51	− 0,014

$\bar{X} = 0{,}524$ $\quad \alpha = 0{,}95$ $\quad \bar{x} - ts < \bar{X}_i < \bar{x} - ts$

$n = 5$ $\quad t_\alpha = 2{,}776$ $\quad 0{,}492 < \bar{X}_i < 0{,}556$

$S = 0{,}0114$ $\quad t_\alpha S_{\bar{x}} = 0{,}014$ $\quad \bar{x} - tS_{\bar{x}} < A < \bar{x} - tS_{\bar{x}}$

$S_{\bar{x}} = 0{,}005$ $\quad A = 0{,}524 \pm 0{,}014$

Fig. 8.

Verificarea metodei s-a făcut folosind soluții de Topanol în toluen de concentrații cunoscute, utilizînd curba de etalonare.

Analog se procedează și în UV. Banda caracteristică în UV a Topanolului este la 290 mμ. Înregistrările s-au efectuat pe spectrofotometrul Specord UV—VIS, utilizînd cuva de 1 cm.

Domeniul de concentrație a curbei de etalonare este cuprins între $0{,}2.10^{-2}-2.10^{-2}$ g%. (fig. 4).

Pentru obținerea curbei de etalonare și dozarea probelor se procedează în mod analog metodei în IR.

De asemenea s-a lucrat pe extracte de Topanol utilizînd ca solvenți, etanol și un amestec de 30% $C_6H_5-CH_3$ + 70% C_2H_5OH.

Din compararea concentrației extractelor obținute, s-a observat că Topanolul se extrage mai bine în amestecul de solvenți etanol + toluen.

În aceste condiții s-au făcut curbele de etalonare în UV pe extracte în etanol, (fig. 5), respectiv etanol + + toluen. (fig. 6).

Din compararea rezultatelor obținute prin cele două metode în IR și UV, se constată o bună concordanță.

Rezultatele obținute au fost prelucrate statistic, iar eroarea de determinare a Topanolului din extracte toluenice s-a calculat folosind legea de distribuție Student.

Acceptînd un nivel de probabilitate de 95% pentru $n = 5$ determinări, intervalul de încredere calculat cu distribuția Student pentru $\bar{X} = 1{,}03$ este de $\pm 0{,}019$, în cazul metodei în IR și respectiv pentru $\bar{X} = 0{,}524$ este de $\pm 0{,}014$ pentru metoda în UV.

Concluzii

S-au pus la punct metode spectrofotometrice în IR și UV, de dozare a 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolului din polimeri. Metodele constau în măsurarea absorbanței benzilor de la 3 630 cm^{-1} (IR) și respectiv 290 mμ (UV).

Rezultatele obținute au fost prelucrate prin calcul statistic.

Bibliografie

1. AVRAM, M., MATEESCU, G., Spectroscopie în IR, Ed. tehnică, București, 1966, p. 342.
2. BELLAMY, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, London, 1956, p. 88.
3. RAO, C. N. R., Ultra-Violet and Visible Spectroscopy —Chemical Applications, London, 1961, p. 39.
4. MATSEN, F. A., ROBERTSON, W. W., Chem. Revs., 41, 1947, p. 273.
5. INGOLD, K. U., Can. J. Chem., 39, 1961, p. 471, 481.
6. KUHN, L. P., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 249.
7. GODDU, R. F., Anal. Chem., 30, 1958, p. 20009.
8. *** SEARS and KITCHEN, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 4110.

Intrat în redacție: 2.II.1981

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 2,2'-BIPIRIDILULUI PRIN DEHIDROGENAREA CATALITICĂ A PIRIDINEI

Brevet R.S.R. Nr. 67 302

Invenția de față se referă la un procedeu pentru prepararea 2,2'-bipiridilului prin dehidrogenarea catalitică a piridinei folosind drept catalizator nichelul-Raney.

Procedeul conform invenției permite obținerea izomerului 2,2'- bipiridilic folosind piridină tehnică cu punct de fierbere între 114,5—116,5°C și catalizator nichel-Raney, obținut din aliaj Ni/Al, 53%Ni:47% Al, granulație 0,05...0,3 mm. Dehidrogenarea catalitică a piridinei are loc în condiții blînde: temperatura de reacție 113°C, presiune atmosferică, timp de contact 5 s, cu reducerea posibilităților de formare a altor izomeri bi- și tripiridilici.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se obține 2,2'-bipiridilul, cu selectivitate de 98% și randament de conversie față de piridina consumată de 99%;
- se poate recupera nichelul din catalizatorul otrăvit, ceea ce face ca procedeul să fie superior procedeului descris în literatură.

Dosar: 91 701 — Int. Cl².: C 07 D213/22

Data înregistrării: 29.09 1977 — Titular: Combinatul

Data publicării: 15.07.1979 — chimic — Craiova

scurte comunicări

IOAN STAN, EMIL CHIFU, ZOLTAN FINTA

Efectul Marangoni și difuziunea convectivă pe o interfață sferică

În lucrări anterioare [1, 2] s-au studiat fenomene generate de gradienții de tensiune interfacială existenți pe suprafața unei picături libere nedeformabile; cercetarea lor este de actualitate în procese de transfer de masă prin interfețe fluide, în modelarea mișcării la nivelul membranei biologice, în știința și tehnologia spațială a lichidelor etc.

Se consideră o picătură L' (fig. 1) suspendată într-un lichid nemiscibil L. Picătura este lipsită de flotabilitate fie la gravitație zero, fie cînd densitățile lichidelor L și L' sînt egale (picătură liberă).

Fie sistemul de coordonate sferice r, θ, φ cu originea plasată în centrul picăturii de rază a (fig. 1). Se admite că, în punctul în care axa Oz pozitivă intersectează sfera, tensiunea interfacială este σ_1, pe cînd la „polul" opus ea are valoarea σ_0, astfel încît $\sigma_1 < \sigma_0$. Faptul poate fi realizat prin injectarea unui surfactant care scade tensiunea interfacială numai în punctul corespunzător intersecției picăturii cu axa Oz. În această situație de-a lungul meridianelor picăturii apare diferența de tensiune interfacială $(\sigma_0 - \sigma_1)$. Această diferență determină mobilitatea interfeței sferice și, simultan, se produce antrenarea straturilor adiacente de lichid din exteriorul și interiorul picăturii prin forțe de viscozitate (vezi săgețile întrerupte pe figura 1); în aceasta constă fenomenul de scurgere superficială sau efectul Marangoni.

Prin integrarea ecuațiilor hidrodinamicii, în cazul scurgerii staționare în regim vîscos, autorii [2] au arătat că distribuția vitezelor de scurgere în exteriorul picăturii este:

$$v_r = \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)\, a^3}{6\,(\mu + \mu')} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{a^2 r} \right) \cos\theta \quad (1)$$

$$v_\theta = \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)\, a^3}{6\,(\mu + \mu')} \left(\frac{1}{2r^3} + \frac{1}{2a^2 r} \right) \sin\theta \quad (2)$$

unde

μ și μ' sînt viscozitățile lichidelor L și L' (fig. 1). Relații corespunzătoare se obțin și pentru componentele vitezei (v_r', v_θ') din interiorul picăturii.

Simultan cu scurgerea superficială va avea loc și difuziunea surfactantului. Întrucît anterior [1] s-au folosit surfactanți solubili în lichidul continuu L (fig. 1), discuția se va limita la stratul limită de difuzie din exteriorul picăturii

Dr. mat. IOAN STAN, prof. dr. chim. EMIL CHIFU și dr. chim. ZOLTAN FINTA, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologie chimică.

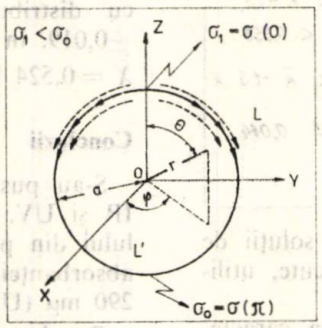


Fig. 1. Sistemul de coordonate sferice și scurgerea superficială.

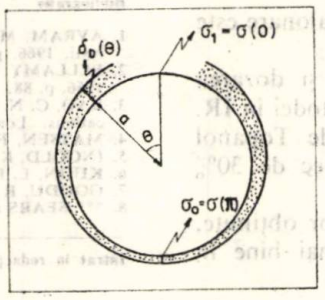


Fig. 2. Stratul-limită de difuziune convectivă.

(fig. 2). De asemenea, deși după cum s-a arătat [1, 2], picătura „in toto" suferă o mișcare de translație de-a lungul axei Oz pozitive ca urmare a însăși proceselor de scurgere superficială, picătura se va considera imobilă în primă aproximație.

Ecuația difuziunii convective în regim staționar, în coordonate sferice, are forma binecunoscută [3]:

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (3)$$

unde

D este coeficientul de difuziune moleculară, iar c concentrația surfactantului care difuzează de la suprafața picăturii în lichidul L.

Ecuația (3) se integrează cu condițiile la limită:

$$c = c_0 \text{ pentru } r = a; \qquad c = 0 \text{ pentru } r \longrightarrow \infty \quad (4)$$

unde c_0 este concentrația surfactantului pe suprafața picăturii.

Pentru a integra ecuația (3) se introduce funcția de curent $\psi\,(r, \theta)$ legată de componentele vitezei v_r și v_θ (vezi ecuația (3)) prin relațiile:

$$v_r = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}; \qquad v_\theta = -\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (5)$$

Ținînd cont de expresiile (1) și (2) ale componentelor vitezei de scurgere superficială v_r și v_θ, funcția de curent va fi de forma:

$$\psi(r,\theta) = \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)\, a^3}{6(\mu + \mu')} \left(\frac{1}{2r} - \frac{r}{2a^2} \right) \sin^2\theta \quad (6)$$

Alegînd drept variabile θ și ψ, ecuația (3) a difuziei devine:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = D\, r^3\, v_\theta \sin^2\theta \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2} \quad (7)$$

Deoarece ecuațiile (3) și (7) sînt valabile în stratul limită de difuziune din apropierea suprafeței picăturii, valorile r sînt puțin diferite de a. Introducînd o nouă variabilă:

$$y = r - a; \qquad (y \ll a) \quad (8)$$

unde y este distanța de la suprafața picăturii, se obține:

$$\psi \approx -\frac{(\sigma_0 - \sigma_1)\, a}{6(\mu + \mu')} y \sin^2\theta \quad (9)$$

și astfel ecuația (7) devine:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = Da^3 \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)}{6(\mu + \mu')} \sin^3\theta \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2} \quad (10)$$

cu condițiile la limită:

$$c = c_0 \quad \text{pentru } \psi = 0$$
$$c = 0 \quad \text{pentru } \psi \longrightarrow -\infty \quad (11)$$
$$c = 0 \quad \text{pentru } \theta = \pi \text{ și } \psi = 0$$

Ultima condiție descrie situația la „polul" de tensiune interfacială σ_0 (fig. 1), opus „polului" la care s-a realizat injectarea surfactantului.

Introducînd variabila:

$$\zeta = Da^3 \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)}{6(\mu + \mu')} \int \sin^3\theta\, d\theta =$$
$$= Da^3 \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)}{6(\mu + \mu')} \left(\frac{\cos^3\theta}{3} - \cos\theta \right) + b \quad (12)$$

unde b este o constantă de integrare, ecuația (10) ia forma:

$$\frac{\partial c}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2} \tag{13}$$

Primele două condiții la limită (11) rămîn neschimbate, iar ultima condiție conduce la:

$$c = 0 \text{ pentru } \zeta_0 = b + \frac{2}{3} Da^3 \frac{(\sigma_0 - \sigma_1)}{6(\mu + \mu')} \tag{14}$$

Soluția ecuației (13) este:

$$c = c_0 (1 - \text{erf } \eta) \tag{15}$$

unde erf este funcția erorilor și

$$\eta = -\frac{\psi}{2\sqrt{\zeta_0 - \zeta}} \tag{16}$$

Ținînd cont de expresiile pentru ψ, ζ și ζ_0 date de relațiile (9), (12) și (14) se obține:

$$\eta = \frac{y}{2} \sqrt{\frac{(\sigma_0 - \sigma_1)\ (1 - \cos\ \theta)^2}{6(\mu + \mu')\ aD(2 - \cos\ \theta)}} \tag{17}$$

Grosimea efectivă a stratului limită de difuziune se va defini [3] drept distanța $y = \delta_D$ măsurată de la suprafața picăturii la care concentrația devine:

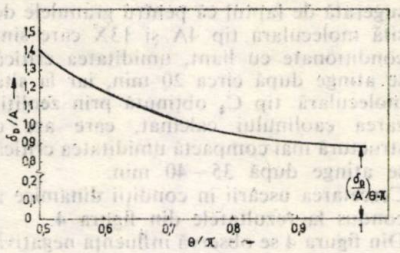


Fig. 3. Variația grosimii stratului de difuziune cu unghiul θ.

$$c = 0{,}01\ c_0$$

Pentru această situație din tabele existente în literatură [4] se obține $\eta = 2{,}60$. Cu ajutorul acestei ultime valori, din ecuația (17) rezultă:

$$\delta_D = 5{,}20 \sqrt{\frac{6(\mu + \mu')\ aD(2 - \cos\ \theta)}{(\sigma_0 - \sigma_1)\ (1 - \cos\ \theta)^2}} \tag{18}$$

În măsurătorile experimentale de scurgere superficială s-a verificat viteza tangențială v_θ în conformitate cu ecuația (2), pentru $r = a$. Din acest punct de vedere este semnificativă comparația ecuațiilor (2) și (18). În adevăr, se observă că, la valori mari ale diferenței de tensiune interfacială $(\sigma_0 - \sigma_1)$ și viscozități $\mu + \mu'$ coborîte — cînd scurgerea superficială este rapidă, grosimea stratului de difuziune este mică și invers, fapt plauzibil.

Pentru a avea o imagine cu privire la dependența grosimii stratului de difuziune de unghiul θ, în figura 3 se redă variația grosimii adimensionale δ_D/A, unde

$$A = 5{,}20 \sqrt{\frac{6(\mu + \mu')\ aD}{(\sigma_0 - \sigma_1)}}.$$

Se observă că grosimea scade spre „polul" σ_0 (vezi figura 1) opus celui în care s-a injectat surfactantul (vezi și figura 2), păstrînd totuși o valoare limită bine determinată $\left(\frac{\delta_D}{A}\right)_{\theta=\pi}$.

Acest rezultat teoretic pledează pentru o grosime finită a frontului de surfactant aflat în scurgere superficială, în acord cu experimentele raportate anterior de autori [1].

Bibliografie

1. CHIFU, E, STAN, I, FINTA, Z și GAVRILĂ, E, Rev. Chim. 31, nr. 8, 1980, p. 765.
2. CHIFU, E, și STAN, I, Rev. Roumaine Chim, 25, nr. 11—12, 1980, p. 1449.
3. LEVICH, V. G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1962, cap. II.
4. BATUNER, L. M., POZIN, M. E., Metode matematice în tehnica chimică, Ed. tehnică, București, 1956, p. 586.

Intrat în redacție: 3.VIII.1980

* * *

EVELINI POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, MIHAI CRUCEANU și MINODOR COJOCARU

Uscarea înaintată a cloroformului și butanolului

La fabricarea unor medicamente sînt folosite ca solvenți mari cantități de cloroform și *n*-butanol. Tehnologia de fabricație impune condiții severe în ce privește umiditatea, valoarea admisă fiind sub 200 p.p.m. Soluția tehnică actuală, care folosește uscarea pe clorură de calciu, are numeroase inconveniente, ca, de exemplu, gradul necorespunzător de uscare, impurificarea solvenților ș.a.

În prezenta lucrare se cercetează condițiile de uscare a acestor solvenți cu site moleculare zeolitice. Deși utilizarea acestora pentru uscarea înaintată a solvenților organici este o tehnică larg folosită, totuși, referitor la cloroform și la *n*-butanol nu au fost găsite date în literatură [1—9].

Dr. chim. EVELINI POPOVICI, chim. AURELIA VASILE, chim. MARIA ALEXANDROAEI și dr. ing. MIHAI CRUCEANU, Institutul politehnic, Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. MINODOR COJOCARU, Întreprinderea de antibiotice — Iași.

Partea experimentală

Determinările de laborator au fost efectuate atît în condiții statice, la temperaturi de 21 și 40°C, cît și în condiții dinamice în coloane de sticlă cu diametrul $\varnothing = 32$, încărcate cu cîte 100 g desicant. Au fost testate comparativ trei site moleculare din producția internă, 4 A și 13 X produse de Uzina de produse sodice Govora și C_4 produs de Uzinele chimice Dudești, București.

Umiditatea solventului, atît cea inițială, cît și cea finală s-a determinat volumetric prin metoda Karl-Fischer.

Uscarea solventului, care trece de la umiditatea inițială U_i la umiditatea remanentă, U_r, a fost exprimată prin gradul de deshidratare, D (%):

$$D(\%) = \frac{U_i - U_r}{U_i} \cdot 100$$

iar eficacitatea zeolitului prin capacitatea de adsorbție (g apă/100 g sită moleculară).

Rezultate și interpretări

Determinările efectuate în condiții statice au permis trasarea izotermelor de adsorbție a apei în domeniul concentrațiilor mici, precum și stabilirea cineticii uscării înaintate a celor doi solvenți. Izotermele de adsorbție a apei în domeniul concentrațiilor mici pe zeoliți testați sînt reprezentate în figura 1.

Rezultatele au arătat pe de o parte, o surprinzător de redusă capacitate de adsorbție a sitelor moleculare pentru apa din solvenți, iar pe de altă parte o foarte redusă rezistență mecanică a sitelor moleculare zeolitice tip 4A și 13X care fiind condiționate cu liant se dezagregă în contact îndelungat cu faza lichidă și o bună rezistență a sitelor moleculare tip C_4, obținute prin zeolitizarea caolinului calcinat.

Capacitatea de adsorbție redusă a sitelor moleculare poate fi explicată prin aceea că, concomitent cu adsorbția apei are loc și adsorbția solventului organic-

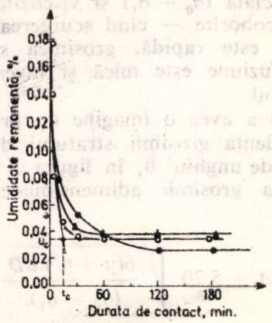


Fig. 1

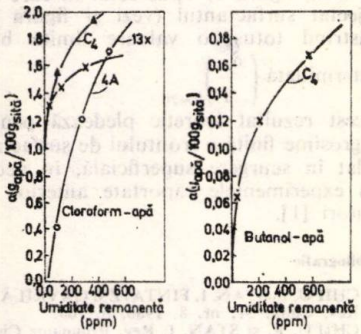


Fig. 2

cloroform, butanol – care ecranează o bună parte din suprafaţa activă, ambele specii avînd diametrul critic sub 4 Å, şi apropiat de cel al apei.

Trebuie menţionat că sitele moleculare tip 13X şi C_4 prezintă o deosebită capacitate de adsorbţie a apei în domeniul concentraţiilor mici, sub 200 p.p.m., domeniul ce interesează la procesul urmărit de uscare înaintată.

Cercetarea în condiţii statice a cineticii uscării înaintate a condus la rezultatele din figura 2 şi 3.

Din figura 2, respectiv 3, se observă că viteza de uscare a celor doi solvenţi prezintă două etape bine distincte: într-o primă etapă scăderea umidităţii este liniară, pînă la o valoare critică, Uc, după care scăderea umidităţii se abate de la liniaritate, tinzînd asimptotic la valoarea de echilibru.

Existenţa celor două etape, se consideră că se datoreşte procesului de difuziune a apei în structura granulei de zeolit care condiţionează macrocinetica uscării, în prima etapă adsorbţia apei decurgînd concomitent cu umectarea granulei de zeolit de către faza lichidă, iar în etapa a doua corespunde pătrunderii fazei lichide prin difuziune, spre centrul granulei. Posibilitatea acestui mecanism este sugerată de faptul că pentru granulele de sită moleculară tip 4A şi 13X care sînt condiţionate cu liant, umiditatea critică se atinge după circa 20 min, iar la sita moleculară tip C_4 obţinută prin zeolitizarea caolinului calcinat, care are o structură mai compactă umiditatea critică se atinge după 35–40 min.

Cercetarea uscării în condiţii dinamice a condus la rezultatele din figura 4.

Din figura 4 se observă influenţa negativă pe care o are creşterea debitului volumar (*l.* solvent / *l.* min.) asupra gradului de

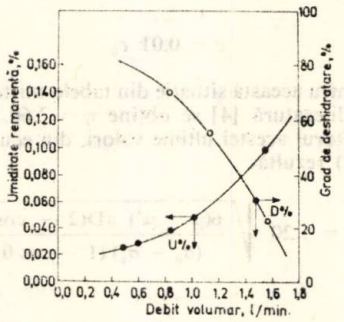


Fig. 3

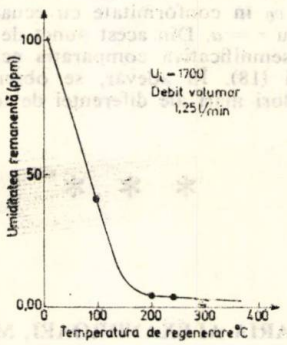


Fig. 4

deshidratare a cloroformului. Această dependenţă serveşte la stabilirea vitezei liniare optime de deplasare a lichidului prin stratul de sită moleculară. Atît în cazul cloroformului, cît şi a *n*-butanolului, pe sita moleculară tip C_4, viteza liniară de deplasare este de $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ m/s, valoare apropiată ca ordin de mărime de valorile menţionate în literatură.

În condiţiile concrete de exploatare, o deosebită importanţă prezintă temperatura de încălzire a patului de zeolit, în procesul de regenerare. Determinări efectuate cu site moleculare activate timp de 3 ore la temperaturi de 150, 200, 250 şi 300°C au condus la rezultatele din figura 5. Din figura 5 se observă că regenerarea patului de sită moleculară la temperaturi de peste 200°C are ca rezultat atingerea unui grad de deshidratare a solventului care se încadrează în limita cerută de tehnologia care foloseşte solvenţii cercetaţi.

Concluzii

În lucrare au fost cercetaţi principalii parametri necesari pentru desfăşurarea procesului de uscare înaintată a cloroformului şi a *n*-butanolului. S-a stabilit că dintre sitele moleculare de producţie internă poate fi folosită sita moleculară tip C_4, pentru care capacitatea de adsorbţie a apei în domeniul concentraţiilor la echilibru sub 200 p.p.m., este 1,7 g H_2O / 100 g sită moleculară la cloroform respectiv 0,6 g apă/100 g sită la *n*-butanol. De asemenea s-a stabilit că viteza liniară optimă de deplasare a lichidului prin coloană este de $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ m/s, iar temperatura de regenerare a sitei moleculare de 200°C.

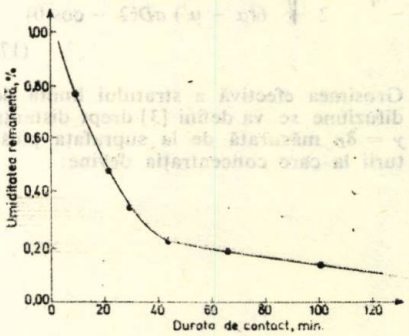


Fig. 5

Bibliografie

1. BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves. John Wiley Interscience Publication, 1973.
2. BRECK, D. W., Chem. Eng. 66, 1959, p. 104.
3. BRECK D. W. J. Am. Chem. Soc. 78, 1967, p. 2338.
4. CRUCEANU,M., POPOVICI, Ev. Brevet R.S.R. 58824 1968.
5. CRUCEANU, M. An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, XV, fasc. 1. 1969.
6. CRUCEANU, M. POPOVICI, Ev. Brevet R.S.R. 64451 1975.
7. CRUCEANU, M. POPOVICI, Ev. Brevet R.S.R. 6482 1975.
8. NICOLINA, V. A., NEIMARK, I. E. Usp. Himii 9, 1960 p. 1088.
9. *** Teoliti, ih sintez svoistva i primenenie, Akademia Nauk, U.R.S.S., 1965.

Intrat în redacţie: 23 XII 1980

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe în fabricarea anhidridei maleice

Anhidrida maleică a început să se fabrice pe scară industrială din anul 1933, folosindu-se ca materie primă benzenul.
În deceniul al șaptelea, ca urmare a creșterii rapide a producției, au început cercetări intense pentru obținerea ei din fracțiunea C_4, cele mai bune rezultate obținîndu-se folosind *n*-butanul sau *n*-butenele. Prima instalație industrială de fabricare a anhidridei maleice din *n*-butene a fost pusă în funcțiune în anul 1962 în S.U.A., dar după cîțiva ani de funcționare, analizele economice demonstrînd că folosirea benzenului este mai eficientă, instalația a fost transformată, trecîndu-se pe benzen.
Ani de-a rîndul benzenul a ocupat locul întîi în paleta de materii prime ce pot fi folosite la fabricarea anhidridei maleice, datorită conversiei ridicate și randamentelor bune ce se realizau ca urmare a îmbunătățirii continue a procedeelor de fabricație din benzen.
Creșterea rapidă a prețului benzenului în ultimii ani, necesitatea utilizării lui în proporții tot mai mari la fabricarea benzinelor neaditivate cu tetraetilplumb, precum și faptul că butanul are un preț pe jumătate față de cel al benzenului, au orientat în ultimul timp fabricarea anhidridei maleice din fracțiunea C_4.
Un alt factor care a promovat tendința de renunțare la folosirea benzenului în noile instalații de anhidridă maleică îl constituie restricțiile ce se impun în unele state în ceea ce privește emisiunile de benzen în atmosferă, restricții ce nu sînt atît de severe în cazul fracțiunilor C_4.
În sfîrșit, al treilea factor care a promovat trecerea la utilizarea fracțiunilor C_4 în locul benzenului îl constituie realizarea unor noi catalizatori de către companiile Halcon Catalyst Industries, Monsanto și altele.
În anul 1980, producția mondială de anhidridă maleică, repartizată pe cele două materii prime de bază, a fost următoarea (în mii t):

	Din benzen	Din fracțiuni C_4
America de Nord	246 000	50 000
America Latină	25 000	—
Europa de Vest	232 000	17 000
Europa de Est	67 000	—
Extremul Orient	34 000	55 000

După cum rezultă din datele menționate peste 85% din producția mondială de anhidridă maleică se produce din benzen, dar se apreciază că în viitor ponderea benzenului va scădea în favoarea fracțiunilor C_4. Circa 60% din capacitatea mondială de anhidridă maleică se realizează în 38 de instalații ce folosesc procedeul Halcon-Scientific Design.
Procedeul Halcon permite obținerea anhidridei maleice fie din benzen, fie din fracțiunea C_4, cu anumite adaptări. Acest procedeu constă din trecerea vaporilor de benzen sau de butan supraîncălziți, în amestec cu aerul, printr-un reactor cu fascicul tubular umplut cu catalizator. În spațiul intertubular circulă săruri topite, care preiau căldura de reacție și o recuperează sub formă de abur. Din reactor rezultă, sub formă de vapori, anhidrida maleică, apa, oxidul de carbon și bioxidul de carbon. Aceste gaze sînt răcite cu recuperarea căldurii pînă la temperatura de condensare a anhidridei maleice. În cazul folosirii benzenului ca materie primă, în această fază se condensează circa 60% din anhidrida maleică formată, în timp ce în cazul folosirii butanului, se condensează numai 50% din anhidrida maleică formată, datorită concentrației mai mici a acesteia în gazele ce rezultă din reactor. Procesul trebuie condus cu atenție, întrucît anhidrida maleică se solidifică la temperatura de 53°C, și dacă instalația a coborît la această temperatură există riscul înfundării. Gazele rezultate din aceste prime condensatoare sînt trecute printr-un nou separator, de o construcție specială, unde restul anhidridei maleice se separă de restul gazelor sub forma unor picături fine.
Anhidrida maleică condensată din ambele separatoare este supusă purificării prin distilare. Gazele reziduale conținînd urme de anhidridă maleică sînt spălate cu apă într-un scruber, în care urmele de anhidridă maleică reacționează cu apa formînd acidul maleic. Soluția de acid maleic este supusă deshidratării, iar anhidrida maleică brută rezultată este amestecată cu restul anhidridei maleice brute și supusă purificării.
În principiu, pentru trecerea de la o materie primă la alta trebuie înlocuit numai catalizatorul, sau pentru a funcționa în condiții optime trebuie modificate și dimensiunile utilajelor, întrucît folosirea butanului implică utilaje mai mari, ca urmare a faptului că viteza de reacție în cazul benzenului este mai mare decît în cazul butanului. Astfel, dacă la o instalație pe bază de benzen mărimea utilajelor se ia ca etalon, în cazul butanului, mărimea acestora este:

— compresorul de aer	1,4
— reactorul	1,30—1,67
— separatorul	1,4
— scruberul	1,4
— deshidratare, purificare	1,1

Ca urmare a acestor deosebiri, se apreciază că o instalație ce funcționează pe butan costă cu circa 25% mai mult decît pe benzen, pentru o aceeași capacitate de producție.
Cu toate că acest dezavantaj nu este lipsit de importanță în luarea deciziei, costul anhidridei maleice este elementul hotărîtor. Pornind de la nivelul de prețuri din S.U.A. în anul 1980, respectiv de la prețul benzenului de 506 $/t și de la prețul butanului de 220 $/t, rezultă următoarele costuri:

440 $/t — anhidridă maleică din butan;
700 $/t — anhidridă maleică din benzen.

Din compararea acestor costuri rezultă în mod evident că în cazul în care există disponibilități de *n*-butan procedeul cel mai avantajos este cel ce se bazează pe folosirea acestuia ca materie primă, deși investiția specifică este mai mare. Dacă, însă, raportul de prețuri între benzen și butan este mai mic decît 2, benzenul poate să fie preferat.
În cazul instalațiilor dimensionate pe folosirea butanului, trecerea pe folosirea benzenului duce la un spor de producție dacă prețul benzenului este avantajos. De aceea, poate că principala concluzie ce se poate desprinde din această sumară analiză este că instalațiile cele mai avantajoase sînt cele ce funcționează pe butan, ele conținînd și o rezervă de capacitate în cazul folosirii benzenului.
(Hydroc. Proc. 11/1980)

M.L.

Tendințe în fabricarea 2-etilhexanolului

Pe plan mondial, 2-etilhexanolul ocupă, din punctul de vedere al volumului producției de alcooli, locul al treilea, după metanol și butanol. Producția mondială, depășind 2 mil.t/an reprezintă peste 40% din totalul producției de oxosinteză. Deși acum peste 50 de ani, cînd 2-etilhexanolul a început să fie produs pe scară industrială, la sinteza lui se folosea acetilena via acetaldehidă, în prezent peste 95% din producția mondială de 2-etilhexanol se realizează prin oxosinteză pornind de la propilenă. Aceasta se introduce în reactorul de

oxosinteză în amestec cu gazele de sinteză și carbonilul de cobalt. Din proces rezultă un amestec de *n*-butiraldehidă și *i*-butiraldehidă, iar ca produse secundare *n* și *i*-butanolul. Din reactor produsele de reacție sînt trecute într-o coloană în care are loc separarea catalizatorului de produsele rezultate, cu recuperarea lui.

Produsele de oxosinteză brute sînt supuse distilării pentru separarea *n*-butiraldehidei de *i*-butiraldehidă și de produsele secundare. *n*-Butiraldehida este utilizată la fabricarea 2-etilhexanolului, iar *i*-butiraldehida este hidrogenată la butanol și valorificată sub această formă. În cazul fabricării 2-etilhexanolului prin procedeul de oxosinteză, convențional cu carbonil de cobalt drept catalizator, așa cum se procedează în cazul procedeelor Ruhrchemie, Kuhlamm și BASF, rezultă butanoli ca subproduse. Dacă se folosesc catalizatori modificați de tipul HRh (CO) [P (R_3)]$_3$, ca în cazul procedeelor de oxosinteză la presiune joasă (procedeele Union Carbide, Davy Powergas), cantitățile de butanol și *i*-butiraldehidă ce trebuie hidrogenată la butanol pentru a fi recuperată sînt neglijabile.

n-Butiraldehida rezultată de la distilarea produselor brute obținute prin oxosinteză este aldolizată în prezența hidroxidului de sodiu la temperaturi între 80 și 150°C și la presiuni de sub 5 at. și apoi deshidratată la 2-etilhexenol, care prin hidrogenare catalitică trece în 2-etilhexanol.

În funcție de procedeul folosit, reactorul de aldolizare este în fapt fie o pompă de amestecare, fie o coloană cu umplutură, fie un vas cu dispozitiv de amestecare. Hidrogenarea, de asemenea, în funcție de procedeul folosit, poate decurge într-o singură treaptă sau în două trepte. La hidrogenare se pot folosi drept catalizatori nichelul, cuprul, aliaje de nichel-cupru, aliaje de molibden sau metale nobile. Hidrogenarea poate decurge în fază lichidă sau în fază de vapori. 2-Etilhexanolul brut rezultat se purifică prin distilare în trei trepte.

O altă variantă tehnologică pentru fabricarea 2-etilhexanolului o constituie procedeul Aldehyd-Rhône. Poulenc-Kyoura-Hakko care pornește de la alcool etilic. Această variantă poate deveni atractivă în ipoteza în care etanolul obținut prin fermentație revine foarte ieftin, în comparație cu propilena obținută prin piroliza fracțiunilor petroliere.

În acest procedeu, alcoolul etilic este oxidat la acetaldehidă. Acetaldehida se poate obține și prin oxidarea catalitică a etilenei, dar această cale nu apare mai avantajoasă decît cea de obținere a 2-etilhexanolului din propilenă, întrucît se recurge, în final, tot la fracțiuni petroliere. Acetaldehida este aldolizată la crotonaldehidă, care prin hidrogenare trece în *n*-butiraldehidă. Aceasta este trecută în 2-etilhexanol, ca și în procedeele convenționale. Hidrogenarea crotonaldehidei decurge în fază de vapori, în prezența unui catalizator de nichel sau cupru sau aliaje de nichel-cupru pe suport.

Consumurile specifice de materii prime de bază pentru o tonă de 2-etilhexanol obținute prin procedeele menționate sînt următoarele:

— acetilenă 1 000 kg (acetaldehidă 1650 kg și, respectiv, *n*-butiraldehidă 1170 kg);

— etilenă 1125 kg (acetaldehidă 1650 kg, respectiv, *n*-butiraldehidă 1170 kg);

— alcool etilic 1170 kg (acetaldehidă 1650 kg, respectiv, *n*-butiraldehidă 1170 kg);

— propilenă 1120 kg (*n*-butiraldehidă 1170 kg).

În ceea ce privește produsele secundare, prin procedeul din acetaldehidă rezultă 70 kg *n*-butanol pe tona de 2-etilhexanol, față de 130 kg *n*-butanol și 35 kg *i*-butanol pe tona de 2-etilhexanol în cazul oxosintezei. Toate aceste date pledează pentru concluzia că oxosinteza rămîne procedeul cel mai avantajos, atîta timp cît materia primă folosită o constituie olefinele. Numai dacă biosinteza va putea realiza un alcool etilic foarte ieftin, care să permită obținerea *n*-butiraldehidei la costuri mai mici decît prin oxosinteză, atunci noile capacități de producție se vor orienta pe folosirea alcoolului etilic.

(Hydroc. Proc. 11/1980) M.L.

Tendințe în producția și consumul de sulf pe plan mondial

În ultimii doi ani, pe piața mondială s-a resimțit o lipsă acută de sulf, generată, pe de o parte, de apariția unor noi instalații de fabricare a îngrășămintelor fosfatice consumatoare de sulf, iar pe de altă parte, de reducerea producției și a exportului de sulf din Iran și Irak. În aceste condiții, prețul sulfului s-a menținut ridicat și continuă să se mențină și în acest an.

Experții apreciază, însă, că deficitul actual de sulf nu se va menține vreme îndelungată, ca urmare a exploatării unor noi resurse în viitorul apropiat.

Un important nou producător de sulf, care la nivelul anului 1985 va exporta circa 1,2 mil. t este Arabia Saudită. Compania petrochimică de stat a Arabiei Saudite, Petromin, a început un larg program de investiții pentru recuperarea sulfului din gazele de sondă, construind în acest scop trei instalații: la Berri, la Shedgum și la Uthmaniyah, în nord-vestul țării.

Instalația de recuperare a sulfului de la Berri, care dispune de o capacitate nominală de 1450 t/zi sulf, a început să producă încă din luna iulie 1979 circa 900 t/zi.

La Shedgum se prevede realizarea a trei instalații de recuperare a sulfului, cu o capacitate totală de producție de 1650 t/zi.

Prima dintre acestea a fost pusă în funcțiune în luna martie 1980, iar celelalte două urmează a fi puse în funcțiune în cursul acestui an.

La Uthmaniyah se construiesc, de asemenea, trei instalații de recuperare cu o capacitate de producție totală de 1200 t/zi sulf, care vor fi puse în funcțiune în anii 1982—1983. În aceste condiții, la sfîrșitul anului 1983 producția totală de sulf a Arabiei Saudite urmează să depășească 1 mil. t, iar în anul 1985, 1,2 mil.t. Principalii consumatori de sulf ai acestui nou producător se prevăd a fi India, R. P. Chineză, Coreea de Sud și Australia, precum și noii producători de îngrășăminte fosfatice din țările arabe.

Pe această linie, compania de îngrășăminte „Safco" din Arabia Saudită a semnat recent o convenție cu Compania Petromin, prin care, aceasta din urmă îi va livra zilnic 1 000 t sulf.

Pentru exportul sulfului în portul Jubail sînt în curs de execuție ample amenajări, ce se apreciază că vor fi terminate înainte de anul 1984. Sulful va fi exportat sub formă de granule, instalația de granulare fiiind amplasată în apropierea portului.

Un alt nou și important producător de sulf, care va recupera sulful din gazele bogate în hidrogen sulfurat, va fi compania Amoco, care va valorifica gazele sulfuroase din regiunea Overthrust Belt din S.U.A. În prezent, sînt în curs de construcție în această regiune două mari instalații de recuperare: una de 1 200 și alta de 1 000 t sulf/zi. Construcția ambelor instalații este apreciată la peste 500 mil. dolari. Se prevede ca instalațiile să fie puse în funcțiune în anul 1982 și să atingă capacitatea nominală în anul 1988. La nivelul anului 1985, producția acestor instalații se prevede a atinge 750 000 t, ceea ce reprezintă circa 6% din producția de sulf a Statelor Unite.

În jurul anului 1985 se preconizează dublarea celei de-a doua instalații, respectiv de la 1 000 la 2 000 t sulf/zi. O decizie definitivă în această problemă urmează a fi luată în scurt timp, în funcție de posibilitățile de plasare și de prețul gazelor naturale desulfurate.

În Irak, la Kirkuk, se află în construcție o instalație pentru recuperarea sulfului din gaze naturale bogate în hidrogen sulfurat, cu o capacitate de 500 000 t sulf/an. Această instalație este construită cu ajutorul firmei italiene Technip.

Tot în Irak, în regiunea Mishrak, se construiește o instalație pe procedeul Frasch, cu o capacitate de producție de 700 000 t/an sulf. Creșterea capacităților de extracție a sulfului din Irak se va reflecta însă numai în mică măsură în exportul de sulf al acestei țări, datorită faptului că Irakul construiește un nou combinat de îngrășăminte complexe la Al Qaim, care va consuma, 500 000 t/an sulf.

Dezvoltări importante pentru producţia sulfului se prevăd şi în R. P. Polonă. În acest sens se prevede o nouă exploatare prin procedeul Frasch, pentru creşterea producţiei, în afara menţinerii în exploatare a celor două mine din regiunea Jeziorko, a minelor de la Grizbov şi a carierelor de la Machow, care au asigurat un nivel de producţie de 4,9 mil. t sulf în cursul anului 1980. În ultimii ani, în Polonia s-au descoperit importante rezerve de sulf. Astfel, o nouă mină se va deschide la Osiek, în apropierea celei de la Baranow, dar la care sursa de energie va fi cărbunele, în locul gazelor naturale. Producţia acestei mine va atinge 1,1—1,2 mil. t sulf / an.

În Uniunea Sovietică, se prevede un amplu program de valorificare a gazelor bogate în hidrogen sulfurat, la nivelul anului 1985 producţia de sulf a acestei ţări urmînd să atingă două milioane tone.

În S.U.A., o nouă instalaţie Frasch, amplasată la Caillon, va produce 900 t/zi sulf, o instalaţie de recuperare a sulfului din gaze naturale din Texas va produce 850 t/zi sulf, iar alta similară, din Missisippi, 1 280 t/zi sulf.

În Mexic, o nouă instalaţie Frasch, pusă în funcţiune în anul 1980 produce 2 000 t/zi sulf, iar în Canada, una similară, cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi, a fost pusă în funcţiune în acest an; în anul 1983, se va pune în funcţiune o altă instalaţie similară cu aceasta.

(Sulphur nr. 151/1980)

M.L.

• tehnico-ştiinţifice

Obţinerea de materii prime petrochimice prin piroliza anvelopelor uzate

Necesitatea valorificării superioare a deşeurilor şi renunţarea în cît mai mare măsură la utilizarea ţiţeiului ca sursă de materii prime petrochimice au generat în ultimii ani ample cercetări pentru folosirea anvelopelor uzate. Dintr-un studiu efectuat în R. F. Germania a rezultat că anual sînt scoase din circulaţie în această ţară circa 340 000 t anvelope uzate, care nu mai prezintă siguranţă în funcţionare. Dintre acestea, o parte se valorifică prin reşapare, o altă parte prin regenerarea cauciucului rămas pe anvelopă, dar circa 180 000 t/an nu pot fi valorificate decît prin piroliză.

În acest scop, primele procedee de piroliză în pat fluidizat implicau tăierea anvelopelor în bucăţi de 20—200 mm înainte de introducerea lor în cuptoarele de piroliză, operaţie foarte costisitoare, datorită consumului mare de energie. Pentru evitarea acestei operaţii, o serie de firme, ca Goodyear şi Tosco din S.U.A., Kobe Steel din Japonia, GMU şi Nerko-Kienu din R. F. Germania au construit instalaţii de piroliză experimentale, echipate cu cuptoare rotative încălzite indirect, folosind drept combustibil tot anvelopele uzate.

Considerate nesatisfăcătoare, un grup de cercetători de la universitatea din Hamburg, cu ajutorul subvenţiilor primite de la Ministerul Federal pentru Cercetare şi Tehnologie, au construit o instalaţie-pilot prevăzută cu un reactor în pat fluidizat, cu o capacitate de prelucrare de 1,5—2,5 t/zi anvelope uzate. Dimensiunile interioare ale patului fluidizat sînt de 900×900 mm şi permit introducerea de anvelope întregi, cu o greutate maximă de 20 kg/bucată. Cuptorul este vertical şi căptuşit cu cărămizi refractare. În zona de piroliză, ca agent de fluidizare se foloseşte nisipul sau negrul de fum, care este încălzit indirect la temperaturi cuprinse între 650 şi 850°C cu ajutorul a şapte ţevi radiante, aranjate în două straturi, în interiorul cărora sînt arse o parte din gazele rezultate din piroliză. Restul gazelor sînt folosite, prin recirculare, la menţinerea patului fluidizat.

Anvelopele întregi sînt introduse pe la partea superioară a cuptorului de piroliză, printr-o gură laterală celei de evacuare. Coborînd în cuptor, anvelopele întîlnesc patul fluidizat de nisip fierbinte şi se încălzesc, se înmoaie, începînd procesul de piroliză.

Acţiunea abrazivă a paticulelor fierbinţi de nisip sau de negru de fum din patul fluidizat duce la accelerarea procesului de piroliză. Produsele rezultate din piroliză sînt evacuate la partea superioară a cuptorului şi, înainte de a fi răcite, sînt trecute printr-un ciclon pentru separarea negrului de fum şi a oxidului de zinc folosite ca materiale de umplutură în anvelope. Durata de piroliză a unei anvelope este de 2—3 min. şi din ea nu rămîn în stratul fluidizat de nisip decît cordul metalic, care este periodic evacuat cu ajutorul unui grătar rotativ. După ce gazele rezultate din piroliză sînt trecute prin ciclonul menţionat. ele sînt răcite la temperatura camerei cu ajutorul unui scruber cu ulei şi apoi spălate cu apă şi trimise la o instalaţie de rectificare. Din experienţele efectuate a rezultat că prin arderea gazelor reziduale se obţine suficientă energie calorică pentru ca temperatura în cuptor să atingă 720°C, fără să fie necesar un aport suplimentar de combustibil, iar căldura reziduală rezultată din proces este suficientă pentru încălzirea coloanelor de distilare.

Dintr-o tonă de anvelope se obţin prin piroliză 220 kg gaze, 270 kg fracţiuni lichide, 390 kg negru de fum şi maximum 120 kg reţele metalice cord. Conţinutul în sulf al fracţiunii aromatice este de sub 0,4%, iar al gazelor de sulf, 0,1%. Din negrul de fum separat, ce conţine oxid de zinc şi sulfuri, se poate obţine negru de fum reutilizabil, de calitate HAF, şi un reziduu ce conţine 4—5% zinc.

Din analizele făcute, rezultă că prin piroliza anvelopelor la temperatura de 700°C prin procedeul descris. se obţin următoarele produse:

	%
Hidrogen	0,42
Metan	6,06
Etan	2,34
Etilenă	1,65
Propan	0,43
Propilenă	1,53
Butene	1,41
Butadienă	0,25
Izopren	0,35
Ciclopentadienă	0,25
Alţi compuşi alifatici	1,07
Benzen	2,42
Toluen	2,65
Stiren	0,35
Indan, inden	0,48
Naftalină	0,42
Metilnaftalină	0,67
Difenil	0,39
Fenantren	0,19
Piran	0,06
Alţi compuşi aromatici	13,67
Oxid de carbon	1,48
Bioxid de carbon	1,74
Apă	5,11
Hidrogen sulfurat	0,02
Tiofen	0,25
Negru de fum şi umpluturi	40%
Reţea cord de oţel	11,30

Pe baza nivelului de preţuri din R.F. Germania din anul 1980 rezultă că o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 7 500 t/an anvelope uzate asigură un beneficiu de 7%. Compania vest-germană Eckelman proiectează instalaţii industriale cu capacităţi de prelucrare de 6 000—10 000 t/an pentru anvelope uzate şi alte deşeuri conţinînd hidrocarburi.

(Hidroc. Proc. 11/1980)

M.L.

O nouă metodă de creştere a randamentelor la fabricarea fenolului şi acetonei

În procedeul de fabricare a fenolului prin procedeul cumen rezultă ca subprodus alfametilstirenul. Acesta poate fi recuperat şi folosit la fabricarea cauciucurilor sintetice, prin copolimerizare cu butadiena, sau poate fi hidrogenat la cumen şi reintrodus în circuitul de fabricaţie, pentru obţinerea unor cantităţi suplimentare de fenol şi acetonă.

Întrucît pe plan mondial piaţa de desfacere a alfametil-stirenului este limitată, majoritatea producătorilor de fenol şi acetonă au trecut la hidrogenarea acestuia folosind nichelul Raney drept catalizator, cu toate dificultăţile pe care acest procedeu le implică la hidrogenarea unor cantităţi mari de produse. De aceea, compania nord-americană

Engelhard Industries a cercetat și a pus la punct pe scară industrială un nou procedeu catalitic de hidrogenare, mult mai ușor de operat, în care pierderile de hidrocarburi aromatice sînt neglijabile. Noul procedeu constă din introducerea alfametilstirenului preîncălzit în reactorul de hidrogenare, în care hidrogenul este distribuit printr-un difuzor special, care asigură o distribuire cît mai uniformă a gazului în lichid. Procesul decurge în prezența unui catalizator, care asigură o solubilitate optimă și un efort minim de agitare a catalizatorului. După hidrogenare, masa de reacție este răcită și introdusă într-un separator gaz—lichid, pentru recuperarea hidrogenului. Din fracțiunea lichidă se separă catalizatorul. Pe scară industrială procedeul a început să fie utilizat din anul 1979. Gradul de conversie a alfametilstirenului la stiren este de peste 99%.

(Hydroc. Proc. 11/1980)

M.L.

Progrese în procedeele de sinteză a ureei

Criza energetică mondială a generat în toată lumea ample cercetări în vederea îmbunătățirii actualelor tehnologii de fabricare prin reducerea consumurilor energetice. În acest sens, companiile japoneze Mitsui Toatsu și Toyo Engineering au reușit să pună în funcțiune în anul 1980 o instalație pentru sinteza ureei cu reciclare totală (variante D), la care consumurile de utilități, în comparație cu același procedeu cu reciclare totală (varianta B), aplicat începînd cu anul 1967, permite reducerea consumului de abur de joasă presiune de la 1,55 la 0,68 t/t uree și a consumului de energie electrică de la 190 la 155 kW/t uree. Noua instalație, cu o capacitate de producție de 470 t/zi uree granulată, a fost construită în Noua Zeelandă, după ce tehnologia a fost experimentată în Japonia, pe o instalație construită la Chiba, pe baza experimentărilor efectuate de-a lungul a circa zece ani într-o stație-pilot.

În noua variantă tehnologică (D), bioxidul de carbon și amoniacul sînt introduse în instalația de uree la presiunea de regim a acestora, respectiv la 250 at cu ajutorul unui compresor și, respectiv, al unei pompe.

Amoniacul este preîncălzit prin folosirea căldurii de condensare și absorbție a amoniacului, degajate în absorberul de înaltă presiune. Cele două materii prime sînt introduse într-un amestecător, unde sînt amestecate cu soluția de carbonat de amoniu recuperată de la absorberul de înaltă presiune. Excesul de căldură de reacție degajat în amestecător este recuperat sub formă de abur de 5 at. Din amestecător, masa de reacție este introdusă în reactorul de sinteză a ureei, care funcționează la presiunea de 250 at, și temperatura de 200°C. La un raport între amoniac și bioxid de carbon de 4 : 1, ureea se formează cu un randament de conversie de 72%. Din reactor, produsele de reacție sînt trecute în separatorul de înaltă presiune, în care presiunea de lucru este redusă la 80 at. O parte din excesul de amoniac și de carbonat de amoniu este evaporat în acest separator și trimis la absorberul de presiune înaltă, în care are loc condensarea gazelor. Fracțiunea lichidă din separatorul de înaltă presiune este trimisă în reactorul de descompunere de medie presiune care funcționează la presiunea de 17 at. Faza gazoasă rezultată din acest reactor de descompunere este trimisă la un absorber de presiune medie. De aici amoniacul degajat este apoi condensat și trimis la un rezervor de amoniac lichid, de unde este apoi pompat, împreună cu amoniacul proaspăt, în reactorul de sinteză a ureei, după ce este preîncălzit în absorberul de înaltă presiune.

Faza lichidă din reactorul de descompunere de presiune medie este trimisă la reactorul de descompunere de joasă presiune și de aici, la un cristalizator sub vid, apoi este centrifugată, și ureea rezultată este uscată cu ajutorul unui curent de aer. Din ureea rezultată sub formă de cristale o parte este utilizată ca atare, iar restul este trimisă într-un vas de topire, aflat la partea superioară a turnului de granulare, de unde, după trecerea prin turn, este evacuată pe la partea inferioară a acestuia sub formă granulată.

Fracțiunea gazoasă rezultată din reactorul de descompunere la presiune joasă este trecută printr-un absorber de joasă presiune de unde este trimisă în absorberul de medie presiune. Fracțiunea lichidă din absorberul de medie presiune este trimisă la absorberul de înaltă presiune.

Procedeul descris a fost aplicat începînd din luna martie 1980 în instalația de la Chiba, care funcționa pe procedeul varianta C și care în luna februarie, cu ocazia revizuirii acestuia, a fost modificată. Modernizarea instalației a costat circa un milion dolari, dar se apreciază că o nouă instalație ce va funcționa pe varianta D nu va costa mai mult decît una pe varianta C.

Totodată, autorii procedeului D afirmă că toate instalațiile de uree existente, funcționînd pe procedeul Mitsuii-Toyo, pot fi modificate și aduse la varianta D. În afara acestor îmbunătățiri, companiile Mitsui Toatsu și Toyo Engineering au adus îmbunătățiri și în procesul de granulare a ureei, pe baza unui pilot construit încă din anul 1977 la Chiba, cu o capacitate de producție de 20 t uree granulată/zi. În anul 1979, capacitatea de granulare a pilotului a fost mărită la 50 t/zi. Prima instalație industrială a fost construită în anul 1980 în Noua Zeelandă, pentru o capacitate de producție de 470 t/zi uree granulată. Noul procedeu de granulare în pat fluidizat prezintă o serie de avantaje importante, ca: o eficiență economică superioară, o exploatare ușoară a instalației, un control riguros al emisiunii de noxe, o instalație compactă și care asigură un produs de calitate superioară.

Noul procedeu de granulare constă în introducerea unei soluții diluate de uree printr-un evaporator, din care soluția concentrată este pulverizată într-o coloană, în care, în pat fluidizat menținut cu ajutorul unui curent de aer fierbinte, se află particule fine de uree reîntoarse de la granulator. Aerul cald este introdus pe la partea inferioară a coloanei. În aceste condiții, pe suprafața particulelor de uree se formează un film de soluție de uree, din care apa se evaporă, solidificîndu-se ureea. În acest mod, dimensiunea particulei de uree se mărește ajungînd la o granulă. Pe măsură ce granulele își măresc dimensiunile și masa, acestea cad la partea inferioară a coloanei de granulare, de unde sînt trimise la un răcitor cu aer și apoi la un separator, de unde se separă granulele de mărimea dorită. Astfel, pentru fertilizarea pădurilor se pot obține granule mai mari. Granulele mai mici se pot recircula în instalație, pînă ajung la mărimea dorită. Înainte de reciclare, granulele mici sînt răcite cu ajutorul unui curent de aer. Din experimentările practice a rezultat un raport de reciclare relativ redus, de numai 1 pînă la 1,5. Granulele de dimensiuni prea mari rezultate de la separator se refolosesc după măcinare, reintroducîndu-se în granulator.

Ceața de pulbere de uree din aerul ce se evacuează din coloana cu pat fluidizat, precum și din reactoarele de granule este purificată cu ajutorul unor coloane, de unde ureea recuperată este reintrodusă în circuitul de granulare, iar aerul purificat este spălat cu apă într-un scruber și apoi evacuat în atmosferă.

Autorii procedeului susțin că acesta permite obținerea unor granule ce pot fi utilizate atît pentru împrăștiere la sol, cît și pentru împrăștiere aeriană, prin granulare în pat fluidizat. De asemenea, se afirmă că granulele obținute au o rezistență la sfărîmare superioară și o tendință de aglomerare mai redusă în timpul transportului și depozitării, față de ureea granulată prin procedeele convenționale. De asemenea, se subliniază că, datorită temperaturii ridicate cu care soluția de uree se introduce în coloane cu pat fluidizat și răcirii rapide ce are loc în timpul granulării, formarea biuretului în procesul de granulare este de sub 1%. Conținutul relativ redus al granulelor rezultate prin noul procedeu (sub 0,1%) asigură o rezistență superioară la șoc a granulelor rezultate.

În ceea ce privește forma granulelor rezultate, acestea sînt mai sferice și mai uniforme decît cele obținute prin procedeele convenționale.

În funcție de cererea pieței, noul procedeu de granulare permite obținerea unei game largi de granule.

În ceea ce privește consumul de utilități, noul procedeu de granulare în pat fluidizat necesită 31 kWh/t, față de 45—60 kWh/t în cazul procedeelor convenționale, și nu necesită apă de răcire, în

timp ce procedeele convenționale necesită între 8 și 14 m³/t.
Investiția specifică este în medie cu 10% mai mică în cazul noului procedeu, în comparație cu procedeele convenționale, iar suprafața de teren ocupată, de asemenea, este mai redusă cu minimum 10% pentru o instalație de granulare de aceeași capacitate.

Problema noxelor în procesele de granulare a ureei prezintă un interes deosebit, întrucît se evacuează în atmosferă volume mari de aer, cu pulberi fine de uree. Astfel, în instalațiile convenționale de uree, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi, volumul de aer ce se evacuează în atmosferă este de circa 320 000 Nm³/h. Instalațiile de granulare în pat fluidizat vehiculează, în general, numai 85% din volumul de aer al instalațiilor convenționale, iar conținutul în pulberi de uree nu depășește 30 mg/Nm³ aer.

În ceea ce privește aplicarea noului procedeu de granulare în pat fluidizat, acesta poate fi utilizat la orice capacitate de producție, cu mențiunea că dimensiunea optimă a granulatorului este de 100 t/zi, întrucît o creștere a capacității peste această limită implică o mărire proporțională a greutății patului fluidizat și, în consecință, o creștere a pierderii de presiune, respectiv a consumului de energie. Din acest motiv, pentru capacități de producție mai mari se folosesc baterii de granulatoare. Pornirea instalației și aducerea ei la parametrii optimi de funcționare durează sub o oră. Temperatura de lucru în timpul granulării poate varia în limite foarte largi, între 60 și 110°C, procedeul avînd o flexibilitate care acoperă variațiile de temperatură a aerului din mediul înconjurător. De asemenea, concentrația soluției de uree folosită poate varia în limite destul de largi, fără să fie influențată calitatea și mărimea granulelor de uree rezultate.

(Nitrogen nr. 128/1981)

M L.

Recuperarea sulfurii de carbon

Sulfura de carbon, deși este un compus cu miros urît și toxic, are o varietate de utilizări. De exemplu, este utilizată ca solvent la producerea mătăsii de vîscoză, și în timpul unor operații, cum ar fi filarea, sulfura de carbon este degajată împreună cu cantități mici de hidrogen sulfurat, format în reacțiile secundare. Acest lucru, în afară de faptul că poluează atmosfera, este și neeconomic.
Procesul Sulfosorbon, pus la punct de societatea Lurgi din R. F. Germania, este capabil să recupereze atît sulfura de carbon, cît și hidrogenul sulfurat din gazele reziduale, într-un singur absorber. Sulfura de carbon este absorbită ca atare pe cărbune activ, în timp ce hidrogenul sulfurat este întîi oxidat catalitic în absorber, la sulf, și apoi este absorbit pe cărbune activ. Desorbția sulfurii de carbon se face cu abur, în timp ce absorbția sulfului se efectuează utilizînd sulfura de carbon recuperată. Separarea sulfului și sulfurii de carbon se face prin distilare, ambele produse obținîndu-se într-o stare foarte pură și putînd fi reutilizate.

(Sulphur. nr. 152, ian-febr. 1981, p. 42)

L.B.

Desulfurarea gazelor reziduale

În multe țări a fost introdus controlul asupra cantităților de bioxid de sulf emis în atmosferă, de la instalațiile industriale și centralele energetice. Astfel, desulfurarea gazului rezidual a ajuns o tehnică curentă, și în multe procedee puse la punct sulful îndepărtat din fluxul de gaze este descărcat într-un produs rezidual solid, cum ar fi gipsul. Aceste procedee nu sînt larg răspîndite, în primul rînd, deoarece sînt costisitoare, și în al doilea rînd pentru că nu prezintă avantaje economice. În R.F.Germania a fost pus la punct un procedeu de către grupul Buckau Walther, o sucursală a lui Fried. Krupp GmbH, care utilizează amoniacul pentru a îndepărta bioxidul de sulf din gazele reziduale. Sulfatul de amoniu obținut ca produs secundar poate fi utilizat ca îngrășămînt, iar gazul rezidual curat poate fi reîncălzit, înainte de a fi ventilat, cu căldura recuperată de la gazul brut, în acest fel obținîndu-se și o economie de energie.

(Sulphur. nr. 152. ian-febr. 1981, p. 42)

L.B.

Prepararea butandiolului prin electroliză

Cercetătorii de la Battelle Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, au pus la punct un procedeu electrolitic pentru obținerea butan-1,4-diolului, utilizînd ca materie primă etilena. Acest nou procedeu va avea o serie de avantaje față de procedeul Reppe convențional, care utilizează ca materie primă acetilena, mult mai costisitoare și mai puțin abundentă. În procedeul nou, acidul hipobromos, format prin dizolvarea bromului în soluția de sodă caustică, a reacționat cu etilena, pentru a forma bromhidrină. Prin electroliza acestui intermediar se obține butan-1,4-diol. Electroliza produce, de asemenea, etilenă, ca un produs secundar reciclabil, dar nu mai produce alte substanțe, deoarece sînt absente reacțiile secundare, ceea ce face ca etilena să fie mult maui ușor recuperată.

European Chemical News. nr. 973. 1981. p. 18

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societățile Itoh și Toho Trading vor construi în R. P. Chineză două instalații de etilenă de 300 000 t/an. Instlațiile vor intra în funcțiune în 1984.

Informations chimie nr. 210, ian-febr. 1981, p. 81

L.B.

Societățile Borg-Warner și American Petrofina vor începe construirea primei faze dintr-un program de extindere a instalației de stiren monomer la Carville. Acest program va mări capacitatea instalației la 1 mil. t/an. Prima fază care reprezintă o instalație de peste 500 mil. dolari prevede înlocuirea instalației de alchilare existente cu o instalație care va putea furniza 600 000 t/an stiren și care va intra în funcțiune în 1982. Instalația de etilbenzen are la bază procedeul Mobil/Badgen. În faza a doua capacitatea instalației va crește cu 400 000 t/an.

Informations Chimie nr. 510 ian-febr. 1981, p. 85.

L.B.

Societatea U.S.S. Chemicals, o filială a lui U.S. Steel și Tenneco Chemicals va construi o instalație de 95 000 t/an anhidridă ftalică la Pasadena (Texas) care va intra în funcțiune în 1982. Această instalație se bazează pe tehnologia cu strat fix pusă la punct de Von Heyden.

Informations Chimie nr. 210, ian-febr. 1981, p. 85.

L.B.

În S.U.A. se vor construi 5 instalații de etanol pentru a produce „gasohol". Societatea Jacobs Engineering Group Inc. (Pasadena, California) va construi în Havai o instalație de alcool din melase care va fabrica 45 000—90 000 m³/an alcool carburant. Societatea Synergy Corp. va construi o instalație experimentală, care va produce 3 800 m³/an etanol din grîu. Societatea Enerhol va construi o instalație de etanol la Marysville, care va intra în funcțiune în anul 1982 și va avea o capacitate de 38 000 m³/an. Societatea Vulcan Cincinnati urmează să construiască o instalație de etanol care va fi situată la Red Lake County și va avea o capacitate de 15 000 m³/an și în fine în

Philippines, societatea Construction Development intenționează să construiască o instalație de 240 000 l/zi alcool anhidru care va intra în funcțiune în 1984.

Informations Chimie, nr. 210, ian-febr, 1981, p. 86.

L.B.

Societatea U.S. Steel va utiliza, pentru prima dată, fenol în loc de nitrobenzen pentru fabricarea anilinei la noua instalație de la Haberhill, Ohio, care va avea o capacitate de 90 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1982. Pentru fabricarea anilinei se va utiliza procedeul pus la punct de Halcon.

Informations Chimie, nr. 210, ian-febr. 1981, p. 80.

L.B.

Societatea Indian Petrochemicals Corporation va prelua de la CdF Chimie procedeul de fabricare a rășinilor din petrol, care va fi utilizat într-o instalație de 5 000 t/an construită în apropiere de complexul petrochimic de la Vadorara, statul Gujarat (India). CdF Chimie este prima producătoare de rășini din petrol din Europa, avînd două instalații cu o capacitate totală de 20 000 t/an la Carluig; de asemenea, are în curs de construcție o instalație de 10 000 t/an pentru Petroquimica Uniao la Bresil.

Chimie Actualites, nr. 1679, 1981, p. 7

L.B.

Societatea Zimmerr A G (Davy) va construi pentru J.K. Synthetics Ltd (India) o uzină de fibre poliesterice, ca reva costa aproximativ 90 mil. DM, și va fi instalată la Kata, în Rajasthan. Această uzină, care va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1982, va produce, plecînd de la DMT și etilenglicol și utilizînd procedeele Zimmer, 20 t/zi fibre rezistente, destinate a fi amestecate cu bumbac.

Chimie Actualites, nr. 1679. 1981. p. 7

L.B.

În Austria, Societatea Donau Chemie, o sucursală a lui Rhône Poulenc, va construi o nouă instalație de acid sulfuric, la Pischelsdorf, cu o capacitate de 140 000 t/an. În acest fel se va mări capacitatea de producere a acidului fosforic de la 25 000 la 40000 t/an P_2O_5.

Sulphur. nr. 152. ian-febr. 1981, p. 14

L.B.

Societatea Du Pont a terminat recent modernizarea și extinderea cu 50% a capacității instalației de cauciuc neoprenic de la Maydown, în apropiere de Londonderry. Investițiile s-au ridicat la 50 mil. $ și au servit, la transformarea instalației, care utilizează în prezent ca materie primă butadiena, în loc de acetilenă.

Information Chimie, hebdo nr. 623, mai 1981, p. 12

L.B.

Societatea Minas de Almagrera, Spania, va construi o nouă instalație de acid sulfuric, la Sotiel. Acest proiect reprezintă o parte din planurile Spaniei de valorificare a zăcămintelor masive de cupru, plumb, zinc și pirite de la Sotiel. Instalația va avea o capacitate de producție de 1500 t/zi și va prelucra aproximativ 600 000 t/an pirită de la noua mină.

Sulphur, nr. 152, ian-febr. 1981. p. 14

L.B.

În Canada, Societatea Inco Metals Co. va achiziționa trei instalații de acid sulfuric și o instalație de bioxid de sulf lichid, care vor fi situate în Ontario. Cele trei instalații de acid sulfuric vor avea o capacitate totală de producție de 1 mil. t/an și producția anuală va varia între 800 000 și 850 000 t. Acidul produs va fi utilizat în industria de îngrășăminte, iar bioxidul de sulf lichid, în industria de hîrtie și celuloză.

Sulphur, nr. 152, ian-febr. 1981. p. 16

L.B.

Societățile Spie Batignolles și Heurtey Industries din Franța vor construi pentru Jordan Fertilizer Industry (JFI), la Aqaba, un complex de îngrășăminte fosfatice. Complexul va cuprinde două instalații de acid sulfuric de 594 000 t/an, care vor utiliza procesul cu dublă absorbție al lui Heurtey, o instalație de acid fosforic de 413 000 t/an P_2O_5, care va utiliza procesul Rhône-Poulenc, și două instalații de DAP de 396 000 t/an, care vor utiliza procedeul Badger. Roca fosfatică necesară complexului va fi furnizată de minele El-Hasa, situate la 200 km de Aqaba.

Sulphur, nr. 152, ian-febr. 1981, p. 17

L.B.

Societatea Lurgi Chemie und Hüttentechnik va construi pentru Tovarna Kemicnik Izdelkov-Hrastnik din R. F. Jugoslavia o instalație de acid fosforic cu o capacitate de 40 000 t/an P_2O_5.

Aceasta se va adăuga instalației de la Hrastnik, care are o capacitate de 13 000 t/an P_2O_5, și va produce acid fosforic cu 30% P_2O_5. Acidul produs va fi utilizat pentru obținerea tripolifosfatului de sodiu.

European Chemical News, nr. 973, 1981, p. 28

L.B.

În Franța, la Jarrie (Isère), va intra în funcțiune o instalație de clorură de metil cu o capacitate de 50 000 t/an, care va utiliza procedeul PCUK, plecînd de la metanol și acid clorhidric. Pe de altă parte s-au adus îmbunătățiri instalației de clormetani de la Estaque, care utilizează un procedeu original PCUK la temperatură ambiantă și cu randament mare, pornind de la metanol și clor. Clormetanii sînt utilizați, în special, ca intermediari pentru fabricarea compușilor organici și a hidrocarburilor fluorurate și ca solvenți.

Informations Chimie hebdo, nr. 624, 1981, p. 13

L.B.

Societatea Air Product and Chemicals va extinde capacitatea instalației de alcool polivinilic de la Calvert City, S.U.A. la 27 000 t/an. Aceasta reprezintă o creștere de 45%, de la intrarea în funcțiune a instalației în 1977. De asemenea, s-au făcut îmbunătățiri însemnate privind economia de energie și calitatea produsului. Alcoolul polivinilic este utilizat în adezivi, în industria textilă, pentru încleiere și la acoperirea hîrtiilor.

European Chemical News, nr. 972, 1981, p. 28

L.B.

În U.R.S.S., societatea Euteco Impianti, membră a grupului SIR, și Pressindustria, ambele din Italia, vor construi o instalație de alchilbenzen liniar, un compus de bază utilizat la producerea detergenților biodegradabili. Instalația va avea o capacitate de 150 000 t/an și va funcționa pe procedeul pus la punct de SIR, cea mai mare producătoare de alchilbenzen liniar din Europa.

European Chemical News, nr. 974, 1981, p. 20.

L.B

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la clorurarea în fază lichidă a acidului acetic: o aproximare mecanistică. Procesul industrial aplicat uzual pentru fabricarea acidului monocloracetic din acid acetic este condiționat în mod serios de formarea unor cantități variabile mai ales de derivați dicloruraţi. Eliminarea directă a unor reacții secundare posibile poate fi realizată, însă, numai după investigarea detaliată a mecanismului de reacție de clorurare. Singura indicație din literatură în această privință consideră că clorurarea acidului acetic cuprinde o etapă de enolizare, urmată de o adiție heterolitică a clorului:

$$AcX \rightleftharpoons CH_2C(OH)X \quad (1)$$

$$CH_2C(OH)X + Cl_2 \rightleftharpoons CH_2ClCOX + HCl \quad (2)$$

Nu există, însă, nici o evidență cu privire la formarea, ca intermediar, a unei forme enolice. Autorii au reconsiderat ecuația (1) și au evidențiat că o etapă de enolizare predomină în reacția de monoclorurare. Apoi au corelat reacția de diclorurare la concentrația produsului monoclorurat în fază lichidă și au căutat să stabilească dacă reacția secundară se produce prin intermediari cetenici sau prin alte specii.

GIUFFRÉ, L., MONTONERI, E., TEMPESTI, E., POZZI, V. și ROSSI, F. Chim. Ind. (Milano), **61**, nr. 2, febr. 1981, p. 85—89.

E.B

Absorbția de CO_2 în soluții apoase: cinetica reacției tetraetilenpentaminei. Într-o lucrare anterioară, autorii au folosit o nouă serie de produse de condensare, obținute din reacția între oxidul de propenă, carbonat de etilenă sau formamidă cu poliamine, pentru absorbția de CO_2 și H_2S din amestecuri de gaze. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin reacția dintre tetraetilenpentamină (TEPA) cu formamidă, în raport molar 1:0,5. În prezenta lucrare a fost studiată absorbția de CO_2 pe TEPA modificată, MEA (monoetanolamină) și DEA (dietanolamină), la concentrații volumetrice egale. Activitatea la TEPA modificată a fost găsită mai mare decît cea a DEA, dar inferioară celei a MEA. Această capacitate s-a menținut peste mai multe cicluri de absorbție-desorbție. Pentru a se putea determina stabilitatea termică la TEPA modificată și DEA, s-au efectuat o serie de cicluri absorbție—desorbție, după fiecare ciclu determinîndu-se viteza de absorbție de CO_2. S-a constatat, după 10 asemenea cicluri, că vitezele de absorbție de CO_2 de către TEPA și DEA sînt mai mici decît după primul ciclu. Totuși, viteza de absorbție finală a TEPA modificate a fost comparabilă cu viteza de absorbție inițială a DEA, ceea ce dovedește activitatea superioară a acestui nou produs. În final a fost studiată cinetica reacției între CO_2 și TEPA modificată, la temperaturi din domeniul 15—40°C și concentrații de produs în domeniul 10—20% volumetrice. Cinetica reacției s-a dovedit a fi de ordinul doi. A fost efectuată o analiză statistică a rezultatelor pentru verificarea justeții modelului teoretic propus.

FALCHETTI, A., GLAVARINI, C., MORESI, M. și SEBASTIANI, E. Ing. Chim. Ital., **17**, nr. 1—2. ian.-febr. 1981, p. 1—7.

E.B.

Cinetica oxidării dimetilsulfoxidului cu soluții apoase de apă oxigenată catalizate de wolframat de sodiu. A fost efectuat studiul cinetic al oxidării dimetilsulfoxidului cu apă oxigenată prin metode iodometrice. S-a constatat că reacția este de ordinul întîi în raport cu substratul și cu catalizatorul (Na_2WO_4) și este independentă de concentrația apei oxigenate. Studii polarografice au indicat faptul că se formează două tipuri principale de acizi peroxiwolframici, H_2WO_5 și H_2WO_8, care conțin un exces de oxigen activ. Este comentată influența acidității asupra vitezei de oxidare și este propus un mecanism de reacție care presupune formarea în etapa determinantă de viteză a procesului a acizilor peroxiwolframici.

OGATA, Y. și TANAKA, K., Can. J. Chem., 59, nr. 4, feb. 1981, p. 718—722.

I. B.

Regulile grafice ale sistemelor de reacție la echilibru. Sînt prezentate patru reguli care permit tratarea sistemelor de reacție, în care starea staționară este de ordinul întîi. Cu ajutorul primei reguli se pot determina constantele de viteză aparente pentru sistemele de reacții consecutive. Două reguli servesc la deducerea constantelor aparente de viteză în cazul sistemelor de reacție complexe. În comparație cu metodele algebrice generale, aceste două reguli permit simplificarea calculelor laborioase, susceptibile de erori mari. Regula a patra prezintă o nouă metodă schematică de calcul a concentrațiilor de reactanți. Sînt prezentate deducerile matematice ale regulilor propuse.

KUO-CHEN, C. și FORSEN, S., Can. J. Chem., **59**, nr. 4, febr. 1981, p. 737—755.

I.B.

Studiul reacției de complexare D-glucoză — borat. S-a studiat cinetica reacției de complexare D-glucoză — borat la 25°C, în soluții cu tăria ionică de $1{,}5.10^{-2}$. Soluția de glucoză, conținînd un amestec de echilibru al anomerilor α și β, s-a adăugat la o soluție diluată de acid boric—borat și s-a măsurat cu ajutorul unui electrod de sticlă variația f.e.m. care a fost înregistrată ca o funcție de timp. Conform evaluării matematice a datelor, logaritmul constantei de stabilitate măsurate a complexului D-glucoză—borat este $2{,}74 \pm 0{,}05$. Au fost determinate stabilitățile individuale ale complecșilor glucopiranoză — borat și glucofuranoză — borat, cît și constantele de viteză ale interconversiei lor. Constanta de stabilitate a complecșilor de carbohidrat — borat poate fi obținută prin *p*H-metrie în mod corect numai dacă se iau în considerație toate echilibrele (inclusiv cel mutarotațional), pe baza unei analize cinetice a acestor date. Se discută factorii care stabilizează complicșii D-glucoză — borat.

PAÁL, T. L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **106**, nr. 1, 1981, p. 71—81.

A. W.

Cinetica procesului de dehidrogenare a ciclohexanolului pînă la ciclohexanonă pe catalizator de Cu-Mg modificat. S-a cercetat cinetica procesului de dehidrogenare a ciclohexanolului pînă la ciclohexanonă, conform reacției: $C_6H_4OH \rightarrow C_6H_{10}O + H_2$ pe catalizator de Cu-Mg, modificat prin adaos de calciu. Catalizatorul s-a preparat prin coprecipitarea $Cu(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ și $Ca(OH)_2$ din soluții de azotați, urmată de uscare la 120°C și granulare. Catalizatorul conținînd 38,2% Cu, 15,9 % Mg și 1,5% Ca, avea o suprafață specifică de 68 m^2/g. Au fost deduse reacțiile cinetice ale procesului pe catalizatorul cercetat și s-a ajuns la concluzia că introducerea calciului în structura catalizatorului nu modifică natura cinetică a proceselor.

ROVSKI, V. A., MEDVEDEVA, O. N., BELSKAIA, R. I., KOLȚOV, N. I. și KIPERMAN, S. L. Akad. Nauk. S.S.S.R., Seri. Him, nr. 3, mart. 1981 p. 519—521. G.G

Un nou catalizator de cărbune activ pentru îndepărtarea simultană de SO_x și NO_x. Recent a fost folosit cărbunele activ pentru îndepărtarea simultană de SO_x și NO_x dintr-un gaz de ardere. În acest caz, SO_x este îndepărtat prin adsorbție pe catalizator sub formă de compuși de sulfat, iar NO_x, prin reducere de către NH_3 adăugat în gazul de ardere, ca agent reducător. Cărbunele activ a putut fi aplicat, însă numai la viteze spațiale scăzute, sub 1000 h^{-1}, datorită activităților scăzute în domeniul de temperatură în care cărbunele activ era folosit. Ca atare s-a urmărit să se găsească un catalizator care poate fi aplicat la viteze spațiale mai mari. S-a constatat că noi tipuri de catalizatori cu activitate mai bună pentru îndepărtarea de SO_x conțin azot. Autorii au constatat că dintre compușii cu azot folosiți ca materii prime pentru cărbuni activi, poliacrilonitrilul carbonizat la circa 250°C și apoi activat la 800—1000°C dă un cărbune activ cu 2—12% greutate azot, care manifestă bune proprietăți pentru reținerea de SO_2. Mărirea activității pentru reducerea de NO a fost realizată prin înglobare de ioni de vanadiu în catalizator. S-a constatat că cărbuni activi cu 2% greutate ioni de vanadiu prezintă

un maxim de performanţă pentru îndepărtarea simultană de SO_2 şi NO. Catalizatorii dezactivaţi sînt regeneraţi în mod uzual prin încălzire peste 400°C sau spălare cu apă. Ambele metode prezentînd şi inconveniente, o metodă mai eficace este de dorit. S-a găsit că activitatea pentru îndepărtarea de SO_2 poate fi recuperată prin îndepărtarea ionilor sulfat de NH_3 la 350°C. Totodată, la regenerare cu NH_3 gazos, atît starea electronică a ionilor de vanadiu cît şi activitatea pentru reducerea de NO sînt recuperate. Au fost efectuate teste pentru viaţa catalizatorilor de cărbuni activi şi sînt arătate rezultatele testelor pentru viaţa de 200 h.

NESHIJIMA, A., KURITA, M., KIYOZUMI, Y., KOBAYASHI, R., HAGIWARA, H., UENO, A., SATO, T. şi TODO, N., Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, nr. 11, noiem. 1980, p. 3356—3360.

E.B.

Îmbunătăţirea selectivităţii catalizatorilor pentru sinteza Fischer-Tropsch. Se analizează starea actuală şi tendinţele în domeniul producţiei catalizatorilor pentru sinteza oxidului de carbon şi hidrogenului după metoda Fischer-Tropsch. Se prezintă aparatura de cercetare de laborator folosită pentru testarea catalizatorului Fe-Cu-Cr-Mn, utilizat pentru transformarea oxidului de carbon pînă la etilenă, propenă şi butenă, concomitent cu obţinerea ca produse secundare a metanolului, etanolului, propanolului şi butanolului. Dintre catalizatorii testaţi, rezultatele optime s-au obţinut pe catalizatorul de compoziţie (%): 100 Fe + 30 Cu + 15 Cr + 15 Mn alcalinizat cu un adaos de 2% K_2O.

KOTOWSKI, W. şi RESZKA, J., Przem. Chem., 60, nr. 2, febr. 1981, p. 79—82.

G.G.

Studii de cataliză acid-bazică. Profilele viteză—aciditate ale proceselor prototropice. A fost studiat efectul modificării acidităţii asupra vitezei reacţiilor prototropice în soluţii apoase. Aceste reacţii, al căror exemplu tipic este enolizarea unei cetone, sînt în general catalizate de acizi şi de baze şi curbele logaritmul vitezei în funcţie de *p*H pot avea forme diferite. Sînt analizate diferitele posibilităţi de reacţie ale unui substrat şi sînt deduse ecuaţiile care exprimă contribuţia fiecărei posibilităţi la viteza observată, în funcţie de constantele catalitice experimentale, de factorul de activare a protonului, de factorul de eliminare a protonului şi de bazicitatea substratului.

STEWART, R. şi SRINIVASAN, R., Can. J. Chem., 59, nr. 6, mart. 1981, p. 957—963.

I.B.

Absorbţia dielectrică a unor amine aromatice în matricea de polistiren. A fost studiată absorbţia dielectrică a anilinei, poliaminostirenului, *p*-toluidinei, 4-cloranilinei, 1-amino-pirenului şi 4-amino-bifenilului pe un suport de polistiren, în intervalul de temperatură 77—373°K între 10^2 şi 10^7 Hz. În cazul poliaminostirenului şi a 1-amino-pirenului, s-au observat reacţii intramoleculare cu energii de activare de 25, respectiv 26 kJ/mol. Energia de activare a proceselor intramoleculare este de acelaşi ordin de mărime cu energia de torsiune a anilinei şi a 4-fluor-anilinei. Rotaţia grupei amino în jurul legăturii C-N pare să fie fenomenul cel mai frecvent observat în timpul reacţiilor intramoleculare.

TAY, S. P. şi WALKER, S., Can. J. Chem., 59, nr. 2, ian. 1981, p. 232—237

I.B.

Proprietăţi de adsorbţie ale tufelor riolitice ungare conţinînd mordenit şi clinoptilolit. La 293°K, pînă la presiuni de aproximativ 10^5 Pa, bioxidul de carbon este legat practic exclusiv în porii componentei zeolitice a probelor de rocă. Conţinutul de mordenit (M) şi cel de clinoptilolit (C) în fiecare din cele patru probe din diverse zăcăminte s-au determinat comparînd capacităţile lor de adsorbţie a CO_2 cu cea a probelor de referinţă de mordenit şi clinoptilolit cu puritatea cunoscută. Probele au fost convertite în forma H prin dezamonizarea formelor de amoniu. Proba conţinînd C în forma H avea o capacitate de adsorbţie mai mare pentru Kr, N_2, SO_2 şi CO_2 decît roca iniţială. Capacitatea creşte şi mai mult prin tratare cu acid. Aceasta se datoreşte modificărilor dimensiunilor porilor liberi. Probele de C tratate cu acid sînt mai heterogene din punct de vedere energetic: interacţiunea lor cu Kr şi N_2 este mai puternică. Pe baza energiilor caracteristice obţinute în conformitate cu teoria de umplere a porilor şi a căldurilor izostere de adsorbţie determinate la grade de acoperire mici, au fost trase concluzii privind tipurile de energii de interacţiune adsorbtivă pe probe de H-C şi de C tratate cu acid.

VALYON, J., PAPP, J. şi KALLO, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, nr. 2, 1981, p. 131—146.

A.W.

Solubilitatea apei în clorură de vinil. Deşi solubilitatea clorurii de vinil în apă a fost măsurată recent, în literatură nu există date privind solubilitatea apei în clorura de vinil lichidă. De aceea autorii au determinat experimental solubilitatea sistemului apă-clorură de vinil in intervalul de temperatură —17 —60°C, folosind metoda gravimetrică clasică. Apa şi clorura de vinil sînt menţinute la temperatură constantă şi se separă faza de clorură de vinil saturată cu apă. Această fază se vaporizează şi se trece printr-o coloană de uscare cîntărită. Mărirea greutăţii acestei coloane este atribuită apei reţinute. Au fost deduse ecuaţiile de solubilitate a apei în clorura de vinil şi au fost evaluate variaţiile funcţiei termodinamice standard a transferului de apă între faze.

CLARKE, E. C., GLEW, D. N. şi MAISONNEUVE, D. J., Can. J. Chem. 59, nr. 5, mart. 1981, p. 768—771.

I. B.

Efectul solventului asupra reacţiilor de tip ion-dipol: hidroliza acidă a formiatului de etil în mediu de apă-dimetilsulfoxid (DMSO). A fost studiată viteza de hidroliză în mediu acid a formiatului de etil în prezenţă de soluţii apoase de DMSO, cu un conţinut de 0—60% DMSO, la temperaturi cuprinse între 20 şi 40°C. S-a observat că viteza creşte iniţial pînă la o valoare maximă pentru un conţinut de 9% DMSO, după care scade la adăugarea de componentă organică. Entalpia şi entropia de activare au fost evaluate cu ecuaţia Jones şi Eyring. Variaţiile neliniare ale entalpiei şi ale entropiei de activare cu conţinutul molar de DMSO, precum şi ale vitezei de reacţie, pot fi explicate pe baza interacţiunii solvent—solut, prin solvatarea stării de tranziţie şi prin comportarea dielectrică a mediului.

SINGH, L., SINGH, R. T. şi JHA, R. C., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 11, noiemb. 1980, p. 1089—1091.

I.B.

Interacţiunile solut—solvent ale soluţiilor de acetat de potasiu în apă şi în acetat de metil apos. Interacţiunile solut—solvent ale soluţiilor de acetat de potasiu în apă şi în acetat de metil apos (concentraţia acetatului de metil în apă era de 20%) au fost determinate din valorile volumului molar aparent, calculate pe baza măsurătorilor precise ale densităţii soluţiilor. Densitatea diferitelor soluţii a fost corelată cu concentraţia pe baza ecuaţiei Root: $d = d_0 + AC - BC^{3/2}$ în care d_0 este densitatea solventului, C este concentraţia, iar A şi B sînt constante. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele determinate pe baza viscozităţii relative, a coeficientului B din ecuaţia Jones-Dole şi a studiilor de conductanţă la diferite concentraţii şi temperaturi de 25, 30, 40 şi 50°C.

BLOKHRA, R. L. şi VERMA, P. C., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 10, oct. 1980, p. 991—994.

I.B.

Studiul constantelor de disociere ale liganzilor la diferite tării ionice. Constantele de disociere termodinamică pot fi obţinute din constantele de disociere la diluţie infinită, prin extrapolarea constantelor de disociere determinate experimental la diferite tării ionice, precum şi din constanta de disociere determinată la o anumită tărie ionică şi corectată cu ajutorul unor ecuaţii teoretice sau semiempirice. Însă de multe ori, constantele de disociere termodinamice nu pot fi folosite în calcule şi de aceea se preferă utilizarea unei constante a „mediului ionic", pe baza căreia se poate evalua constanta de formare la orice tărie ionică. Au fost determinate experimental constantele de

disociere a acizilor salicilic şi 5-sulfosalicilic, 2,2-dipiridilului, 1,10-fenantrolinei şi 5-nitro-1,10-fenantrolinei, în prezenţa de KCl, la diferite tării ionice, în scopul stabilirii rolului electroliţilor neutri.

BHATTACHARYYA, A. şi LAHIRI, S. C., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 10, oct. 1980, p. 971—973.

I.B.

Ecuaţiile de deplasare vîscoasă nemiscibilă în medii poroase. Cu ajutorul metodelor statistice au fost determinate ecuaţiile de deplasare vîscoasă în mediu poros şi a fost dedusă o teorie continuă pentru deplasarea fără amestecare, aplicabilă atît mediilor poroase omogene, cît şi celor neomogene. Mişcările relative ale fluidului au fost considerate ca o deplasare a unor suprafeţe cu grad de saturare constant, care la scară macroscopică au un aspect neted. Ecuaţiile conţin şi termeni de inerţie, care au o importanţă deosebită pentru descrierea condiţiilor iniţiale şi a celor la limită.

SPANOS, T. J. T., Can. J. Phys., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 45—56.

I.B.

Un aparat compact pentru controlul de calitate a emulsiilor. Studiul conductibilităţii emulsiilor cîştigă un interes tot mai mare. Lucrări recente au arătat că asemenea determinări reprezintă o metodă care furnizează informaţii preţioase asupra compoziţiei fazale a emulsiilor, servindu-se de o aparatură relativ simplă. Cazurile de utilizare descrise privesc atît măsurătorile de uzină (controlul proceselor), cît şi cele de laborator (asigurarea calităţii). În mod special pentru determinările de laborator legate de controlul de calitate, identificarea produselor şi aprecierea capacităţii de depozitare a emulsiilor, la firma WTW a fost elaborat aparatul compact Emulsions-Controller EM 490. Aparatul permite determinarea aşa-numitelor spectre de temperatură/conductivitate ale emulsiilor, adică măsoară variaţia conductivităţii în cursul unor programe de temperatură stabilite la alegere. Spectrele obţinute pot servi la asigurarea calităţii, în special la identificarea şarjelor, constituind în afară de aceasta baza evaluării stabilităţii la depozitare a emulsiilor.

SCHULER. P., Seifen Öle-Fette-Wachse, 107 54, nr. 6, 9 apr. 1981, p. 147—150

A.W.

Stabilitatea deterministică şi stocastică a echilibrului magnetohidrodinamic. A fost examinată stabilitatea deterministică şi stocastică a stărilor de echilibru staţionar magnetohidrodinamic cu disipare folosind metoda directă elaborată de Liapunov. De asemenea a fost studiată stabilitatea fluxului magnetohidrodinamic izentropic staţionar pe baza unei metodici Euler-Lagrange. Modelul stocastic ales a condus la o serie de ecuaţii diferenţiale care descriu procesul de deplasare a unui fluid. Este analizată influenţa fluctuaţiilor aleatoare asupra stabilităţii.

TEICHMANN, J., Can. J. Phys., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 82—87.

I.B.

Reacţiile fotochimice ale complecşilor cu transfer de sarcină. 4. Efecte de orientare a complecşilor cu transfer de sarcină: teorie şi experienţă. Sînt prezentate caracteristicile de absorbţie de tranziţie şi constantele de asociere ale complecşilor cu transfer de sarcină în funcţie de temperatură. Pe această bază s-au determinat căldurile de formare a complecşilor şi s-au comparat rezultatele experimentale cu valorile teoretice, obţinînd o concordanţă foarte bună. S-a stabilit ordinea stabilităţii complexului în soluţii de cloroform şi s-a ajuns la concluzia că efectele de orientare a substituienţilor sînt neglijabile şi că factorul principal care influenţează stabilitatea complexului depinde de diferenţa de potenţial de oxido-reducere. Pe baza acestor rezultate s-a analizat structura complecşilor experimentaţi.

WONG, P. C. şi ARNOLD, D. R., Can. J. Chem., 59, nr. 6, mart. 1981, p. 982—989.

I.B.

Comparaţie a principiilor de acţionare ale chimiei radiaţiilor şi plasmachimiei. Caracteristica lor comună este aceea că, prin acţiunea unor forme de energie generate fizic asupra substanţelor chimice, în sistem apare o concentraţie ridicată de specii reactive (molecule, ioni, electroni excitaţi electronic şi prin oscilaţii, atomi, radicali etc. excitaţi). Aceste particule manifestă interacţiuni între ele şi cu particule neutre mult mai variate, decît cele din sistemele convenţionale. Principalul domeniu de utilizare a chimiei radiaţiilor este cel al sistemelor condensate şi al gazelor dense, iar cel al plasmachimiei gazele şi interfaţa gaz-corp solid. Un avantaj al plasmachimiei netermice constă în aceea că energiile plasmaelectronilor (pînă la circa 20 eV) sînt oarecum în rezonanţă cu energiile de legături chimice. Posibilităţile plasmachimiei termice sînt apropiate celor ale unei pirolize la temperatură ridicată. Spre deosebire de plasmachimie, energiile de pînă la cîţiva MeV ale particulelor din chimia radiaţiilor provoacă fenomene de excitare şi de ionizare, care transmit rapid energia în sistem. Printr-un mecanism de disipare de scurtă durată se produce o cascadă de electroni secundari cu o distribuţie energetică necunoscută. Un avantaj al radiochimiei (aplicate) constă în posibilitatea amorsării unor reacţii de polimerizare în soluţii. La înnobilarea polimerilor, procedeele radio- şi plasmachimice manifestă avantaje specifice. Plasma- şi radiochimia trebuie considerate discipline complementare ale chimiei energiilor mari.

STILLER, W. şi FRIEDRICH, J., Z. Chem., 21, nr. 3, mart. 1981, p. 91—100.

A.W.

Aspecte termochimice ale reacţiilor de schimb de anioni, 2. Reacţii de schimb implicînd ortofosfaţi polivalenţi. S-au studiat reacţiile de schimb HPO_4^{2-}/Cl- şi PO_4^{3-}/Cl^- pe răşină de schimb anionic Dowex 1×8, la 25°C şi diferite normalităţi totale. Constantele de echilibru termodinamic, calculate din ecuaţia Salmon, descresc cu creşterea sarcinii ionice, indicînd că, în acest caz, cuplarea ionică electrostatică de tip Bjerrum cu cationul răşinii nu poate fi o interacţiune semnificativă din punctul de vedere al selectivităţii. Entalpiile standard ale schimbului ionic au fost obţinute prin măsurători calorimetrice şi au fost combinate cu energiile libere standard, pentru a da entropiile standard de schimb. Valorile entropiilor arată de asemenea că efectele electrostatice sînt mai puţin importante decît procesele de hidratare.

MARTON, A., INCZÉDY, J., ABRAHAM, M. H., IRVING, R. J. şi SALMON, J. E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, nr. 1, 1981, p. 43—49.

A.W.

Aspecte dinamice ale stării solide. S-a studiat funcţia aşa-numitelor defecte de reţea în lumina aspectelor dinamice ale stării solide. Aspectele statice sînt ilustrate, folosind regulile privind modificările distanţelor internucleare ale conceptului donor—acceptor lărgit. Defectele de punct sînt considerate „centri modificaţi de structură şi care modifică structura". Cu privire la formarea lor se face apel la analogii din ionizarea proprie în apă lichidă. Regularităţile, prin care se obţin la echilibru proprietăţile macroscopice şi conţinutul informaţional, se raportează la o stare ordonată dinamică. Suprafaţa conţine informaţia structurală a fazei învăluite în formă integrală şi prezintă un desen dinamic, înalt diferenţiat.

GUTMANN, V. şi RESCH, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, nr. 2, 1981, p. 115—129.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea azotului prin piroliză folosind vapori de apă. 1. Este descrisă o metodă nouă pentru determinarea azotului în diverşi compuşi organici. Metoda se bazează pe convertirea compuşilor organici în amoniac prin piroliză cu catalizator de $FeCl_3$—Al_2O_3, în prezenţă de vapori de apă. Catalizatorul se prepară prin amestecarea unei soluţii apoase de $FeCl_3$ cu Al_2O_3 poros şi uscare la 60°C. Efectuarea determinării se face adăugînd la catalizator soluţia conţinînd compusul organic cu azot, într-un solvent

adecvat, care solvent este apoi îndepărtat prin încălzirea amestecului la 60°C. Catalizatorul în care se găseşte proba se acoperă cu catalizator adiţional şi se introduce într-un tub de cuarţ, pentru piroliză, încălzit într-un cuptor la 700—1000°C. Prin tub se trece un curent de vapori de apă, care au concomitent rol de gaz purtător. Produsele de piroliză sînt trecute printr-un tub de condensare şi apoi absorbite în soluţie diluată de H_2SO_2. Amoniacul, rezultat din azotul aflat în compusul organic, prin piroliză, este determinat prin metoda convenţională de titrare, după îndepărtarea vaporilor de apă în condiţii alcaline. Cu excepţia compuşilor ce conţin legături N—O şi N—N, toţi compuşii organici cu azot pot fi trecuţi cantitativ în amoniac, prin piroliză, şi determinaţi cu metoda propusă.

NOMURA, A., MORITA, Y. şi KOGURE, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 11, noiem. 1980, p. 3184—3188.

E.B.

Indicatori pentru determinarea directă complexometrică a fierului la valori mici de *p*H. S-a cercetat posibilitatea utilizării unor noi indicatori pentru determinarea complexometrică a fierului trivalent la valori mici de *p*H. Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind diantipirilmetanul la *p*H = 1—1,3 şi albastrul de metil-timol la *p*H = 1,4—1,6. A fost pusă la punct o metodă complexometrică de determinare a fierului în manganul metalic, folosind ca indicator albastrul de metil—timol.

TIHONOV, V. N., J. Analit. Him., 36, nr. 3, mart. 1981, p. 504—512

G.G.

Metodă spectrofotometrică de determinare a cobaltului. Este prezentată o nouă metodă spectrofotometrică de determinare a cobaltului, care se bazează pe transformarea cobaltului într-un anion complex stabil şi puţin sensibil la lumină, anionul de trimalonatocobaltat(III). Reacţia decurge prin oxidarea ionului de cobalt într-o soluţie slab acidă de malonat de potasiu. Anionul complex format, de culoare verde, prezintă două maxime de absorbţie la 425 nm şi 615 nm cu coeficienţi de extincţie de 114, respectiv 128. Determinările pot fi efectuate în prezenţa unor cantităţi rezonabile de fier, nichel şi crom. Precizia metodei prezentate este foarte bună.

AL-OBADIE, M. S., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 11, noiem. 1980, p. 1059, 1061.

I.B

Determinarea prin absorbţie atomică a mercurului în materiale din mediul înconjurător. Se descrie o nouă metodă analitică, simplă şi rapidă, pentru determinarea mercurului în materiale biologice din regnul animal şi vegetal şi de asemenea, în soluri. Metoda se bazează pe mineralizarea termică a probelor în curent de oxigen, în prezenţă de nisip, oxid de magneziu şi pentoxid de vanadiu (catalizator). Vaporii de mercur degajaţi se captează într-o soluţie 0,05 n de iod în soluţie 1% de iodură de potasiu. Mercurul se determină prin absorbţie atomică fără flacără, după reducere. Limita de detectare este de $(1{,}0-2{,}6)\cdot 10^{-7}$. Durata analizei este de maximum 10 min.

ZELINKOVA, I. V., VITKUN, R. A., DIDORENKO T O. şi POLUEKTOV, I., S.. J. Analit. Him., 36, nr. 3, mart. 1981, p. 454—457. G. G.

Coloană cromatografică de diametru mic cu performanţe ridicate. A fost proiectată şi realizată o coloană cromatografică în care s-a redus la maximum influenţa pereţilor. Între volumul de reţinere (V_R) şi lăţimea picului ($2\,\Delta V_{1/2}$) s-a stabilit o relaţie aproximativ liniară pentru diferite substanţe folosind coloane de diametre diferite: $2\,\Delta V_{1/2} = a + bV_R$. Au fost efectuate experienţe sistematice pentru stabilirea influenţei volumului mort al sistemului de detecţie asupra mărimii constantelor *a* şi *b*. S-a constatat că acesta influenţează considerabil constanta *a* şi în mică măsură constanta *b*. Prin utilizarea unui sistem de coloane îmbunătăţit s-a obţinut o coloană cu diametrul interior de 2 mm şi lungimea de 10 cm, cu o eficacitate de circa 6000 de talere teoretice.

YUKUI Z., MIANSHENG, B., XIUZHEN, L. şi PEICHANG, L., Scientia Sinica, 24, nr. 2, feb. 1981, p. 195—206.

I.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Colectarea uraniului din apa de mare cu ajutorul unui oxid de metal hidratat. 4. Proprietăţile fizice şi adsorbţia uraniului pe oxid de titan (IV) hidratat. Deşi concentraţia uraniului în apa de mare este foarte mică (3p.p.b.), cantitatea totală de uraniu, după estimări, este de circa 4.10^9 t. Dintre tehnicele pentru extragerea uraniului din apa de mare, metoda de adsorbţie este considerată ca fiind cea mai adecvată. Dintre adsorbanţi, oxidul de titan (IV) hidratat pare să corespundă cel mai bine, prin faptul că manifestă mare selectivitate şi capacitate de adsorbţie. Autorii au studiat relaţia dintre adsorbţia uraniului şi unele proprietăţi fizice ale oxidului de titan (IV) hidratat. Oxidul a fost preparat prin adăugarea de soluţie diluată de amoniac la o soluţie de clorură de titan (IV), la diferite temperaturi şi valori de *p*H. Ca proprietăţi fizice ale oxidului de titan (IV) hidratat au fost determinate mărimea aparentă a cristalelor, aria suprafeţei specifice şi mărimea porilor. S-a constatat că reţinerea uraniului pe oxidul de titan (IV) hidratat este independentă de valoarea *p*H-ului la preparare, dar depinde de temperatura la preparare, temperaturile ridicate favorizînd reţinerea. Mărimea cristalelor oxidului de titan (IV) hidratat (de tip anatas) creşte cu creşterea temperaturii. Aria suprafeţei specifice a oxidului manifestă o relaţie inversă faţă de raza porilor şi mărimea cristalelor, şi anume, ea descreşte cu creşterea temperaturii; în acelaşi timp, raza medie a porilor creşte cu creşterea temperaturii de preparare a oxidului. Măsurători cinetice efectuate au relevat că viteza adsorbţiei uraniului creşte cu temperatura. Energia de activare relativ mică (12,6 $kJ\cdot mol^{-1}$) indică că viteza de adsorbţie este controlată de difuziunea particulelor.

YAMASHITA, H., OZAWA, Y., NAKAJIMA, F. şi MURATA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 11, noiem. 1980, p. 3050—3053.

E.B.

Un nou procedeu de obţinere a monofluorfosfatului de sodiu. Monofluorfosfatul de sodiu, Na_2PO_3F, se utilizează drept componentă a sticlelor optice, în cimenturi dentare ş.a. Autorii au elaborat un nou procedeu de obţinere a Na_2PO_3F, bazat pe încălzirea la temperaturi de 623—673°K a unei şarje formate dintr-un amestec de carbonat de sodiu, acid fosforic şi bifluorură de amoniu. Prin încălzire pînă la 883°K, în aer, compusul hidrolizează cu apa atmosferică, conform reacţiei:

$$2\,Na_2PO_2F + H_2O \longrightarrow Na_4P_2O_7 + 2\,HF$$

Procedeul elaborat permite obţinerea unei produs de puritate ridicată, la temperaturi de lucru relativ coborîte.

MARTINCIUK S. P., KUZMENKOV. M. I., PECIKOVSKI, V. V., şi PORODZINSCAIA, Il N., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 4, apr. 1981, p. 703—706.

G.G.

Sinteza şi studiul fizico-chimic al staniloxalatului de bariu. Prin analogie cu titanil- şi zirconiloxalaţii de bariu, care constituie compuşi intermediari utili pentru producerea titanului şi zirconatului de barlu dispers pentru tehnica semiconductoarelor, s-au cercetat condiţiile de obţinere a staniloxalatului de bariu. Noul compus sintetizat din soluţii de $SnCl_2$ şi $BaCl_2$, introduse într-o soluţie de acid oxalic, are formula $BaSnO(C_2O_4)_2 : 8H_2O$.

S-a stabilit că descompunerea termică a staniloxalatului de bariu se termină la temperatura de 850°C, obţinîndu-se ca produs finit stanatul de bariu dispers, $BaSnO_3$, cu structura cristalină a perowskitului.

KARLOV, V. P., BUTUZOV, G. N., DOBROHOTOVA, T. F., şi VOLKOV, V. I., J. Neorg. Him., 26, nr. 3, mart. 1981, p. 609—612.

G.G.

Reacţiile Ni(II) cu montmorilonit saturat cu acizi şi cu baze. Au fost studiate influenţa timpului, a *p*H-ului şi a temperaturii asupra interacţiunii nichelului cu montmorilonit saturat cu hidrogen, sodiu şi calciu. S-a

constatat o adsorbție maximă la $pH = 6$ și că la început adsorbția crește rapid și apoi lent cu mărirea timpului interacțiunii. Valorile constantelor de viteză și a timpului de înjumătățire sugerează un proces de schimb controlat de difuzia în film și la suprafața particulelor. Temperatura afectează adsorbția, ținînd cont de natura exotermică a interacțiunii. Energia de activare a adsorbției nichelului pe montmorilonit cu Na și cu Ca a fost de 10,2, respectiv 10,6 kcal/mol.

BANSAL, O. P., SINGH, H. și GOYAL, R. N., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 11, noiem. 1980, p. 1050—1053.

I.B.

Derivați alilici ai nichelului și paladiului. A fost descrisă sinteza unor noi derivați alilici ai nichelului și ai paladiului, în care a fost încorporat ligandul de pirazolilgalat, $Me_2Ga(N_2C_5H_7)_2$. De asemenea au fost obținute sisteme alilice homobinucleare și trinucleare ale nichelului, cu un pirazolil în poziție de punte. Au fost descrise structurile cristaline triclinice de $[Me_2Ga(N_2C_5H_7)_2]\cdot Ni(\eta^3—C_3H_5)$ și monoclinice de $[(\eta^3—C_3H_5)Ni(N_2C_5H_7)_2]_2Ni$. Cele două structuri au fost stabilite prin sinteze Patterson și Fourier.

CHONG, K. S., RETTING, S. J., STORR, A. și TROTTER, J., Can. J. Chem., 59, nr. 6, mart. 1981, p. 996—1006.

I.B.

SUBSTANȚE PURE

Creșterea monocristalelor și cercetarea proprietăților soluțiilor solide $CuGa_xIn_{1-x}S_2$. Compușii ternari cu proprietăți semiconductoare $CuGaS_2$ și $CuInS_2$ cristalizează în structura calcopiritei și sînt utilizați în construcția unor aparate galvanomagnetice, precum și ca materiale neliniare. În vederea creșterii monocristalelor compușilor ternari arătați, precum și a soluțiilor solide complexe, în sistemul $CuGa_xIn_{1-x}S_2$ s-a utilizat tehnologia reacțiilor chimice de transport, folosind drept agent de transport iodul. Monocristalele tuturor compușilor cercetați s-au obținut în fiole de cuarț sudate, sub un vid de 10^{-3}gPa, la o concentrație a iodului de 3—5 mg/cm^3, temperatura în zona de reacție fiind de 1223—1193°K. Au fost determinate caracteristicile fizico-electrice ale monocristalelor din sistemul studiat.

BODNARI, I. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 4 apr. 1981, p. 583—587.

G.G

Rolul transportului chimic în procesul de cristalizare a compușilor de tipul A^V B^{VI} C^{VII} din faza de vapori. În procesul de creștere a monocristalelor materialelor seignettoelectrice și semiconductoare de tipul A^V B^{VI} C^{VII} din vapori, se practică adăugarea în masa de reacție a unor elemente calcogene sau halogene, în vederea măririi vitezei de transport. Autorii au cercetat variația vitezei transportului de masă în procesul de cristalizare a SbSi, SbSeI, BiSi și BiSeI, în prezența unor adaosuri de I_2, S și Se. S-a constatat că adaosurile arătate măresc sensibil viteza de transport, fenomen care a fost explicat pe baza reacției de transport chimic deduse de autori.

ALEȘIN, V. A., DERNOVSKI, V. I., POPOVKIN, B. A. și NOVOSELOVA, A. B., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 4, apr. 1981, p. 618—622.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă reacție prezentă la reacția de fotodescompunere a peroxidului de benzoil. Autorii au studiat influența cîmpului magnetic asupra fotolizei peroxidului de benzoil și au stabilit că randamentele în unele noi produse provenite din reacție, anume 2,2'—, 2,3'— și 3,3' — dimetilbifenili, manifestă o largă dependență de cîmpul magnetic. În prezenta lucrare, ei discută pe larg identificarea și mecanismul de formare a acestor noi produse găsite. Pentru a se dovedi schema reacției formării lor, au fost studiate următoarele influențe asupra randamentelor de reacție: influența cîmpului magnetic exterior; influența îndepărtării oxigenului; influența intensității luminii de excitare. Se conclude că demetilbifenilii rezultă prin dimerizarea unor radicali (benzoiloxi) metilciclohexadienil.

SAKAGUCHI, Y., HAYASHI, H. și NAGAKURA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 11, noiem. 1980, p. 3059—3063.

E.B.

O nouă și foarte eficientă sinteză de aldoli. Aluminiul prezintă o excepțional de mare afinitate pentru atomul de oxigen și ca atare, enolatul său ar trebui să fie unul din cei mai atractivi candidați pentru a mări stabilitatea chelaților de metal în condensarea aldolică. În principiu, compușii organo-aluminici au un vast potențial ca agenți în sinteza de aldoli. În articol se descrie un nou proces pentru generarea regioselectivă a unui enolat de aluminiu. Procesul constă în adăugarea treptată, sub agitare, la —20°C și sub argon, a unui amestec de compus carbonilic și un compus α-halocarbonilic, în tetrahidrofuran la o suspensie formată din pulbere de zinc și clorură de dietilaluminiu în tetrahidrofuran-hexan, în prezența unei cantități catalitice de bromură de cupru (I). În acest caz, din enolatul de aluminiu, suficient de reactiv, și compusul carbonilic, activat de aluminiul trivalent, rezultă un chelat tetradentat, stabil, al unui chetolat, care, tratat apoi cu apă, trece în compusul β-hidroxicarbonilic respectiv (aldol). Noua tehnică pentru sinteza regiospecifică a unui aldol poate fi aplicată la fel de bine, în condiții blînde, pentru reacția Reformatsky. După metoda descrisă, produsele Reformasky sînt obținute din α-haloesterii corespunzători și compuși carbonilici. În ambele cazuri, randamentele realizate sînt foarte bune O aplicație cu succes a metodei este sinteza unor lactone macrociclice (macrolide).

MARUOKA, K., HASHIMOTO, S., KITAGAWA, Y., YAMAMOTO, H. și NOZAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 11, noiem. 1980, p. 3301—3307.

E.B.

Sinteze cu cianoditioformiați. Cianoditioformiații, în special cianoditioformiatul de sodiu, NaS-CS-CN.3DMF(DMF= dimetilformamidă), sînt substanțe inițiale cu utilizări neobișnuit de numeroase pentru sinteze succesive. Ei fac accesibili prin metode simple nu numai diverși derivați ai acidului tiooxalic, dar deschid și căi originale pentru sinteza unei serii de sisteme heterociclice. Cianoditioformiații se disting prin substituții nucleofile, care au loc cu ușurință, printr-o mare reactivitate a grupei tiocarbonil, prin posibilitatea eliminării atomului de sulf și prin reacții succesive cu participarea grupei nitril. De aceea, cianoditioformiații reprezintă modele de substanțe deosebit de interesante pentru cercetarea comportării la reacții și la formare de legături a derivaților acidului ditiocarbonic. Este de așteptat să se descopere noi posibilități de utilizare a cianoditioformiaților în sintezele chimice.

KIBBEL, H. U. și HANSEN, P., Z. Chem., 21, nr. 4, apr. 1981, p. 121—127.

A.W.

Unii derivați ai acidului etilendiaminobismetilfosforic. Acizii poliaminopolifosforici și polioxizii polifosfinelor și-au găsit o largă utilizare drept complexoni și, corespunzător, agenți de extracție. În urma cercetărilor efectuate, autorii au sintetizat o serie de noi produse organofosforice, care conțin în moleculă atît grupe fosfonice, cît și fosfinoxidice, posedînd concomitent caracteristici de complexoni și de agenți de extracție. Se dau rețetele de lucru stabilite și se caracterizează derivații obținuți ai acidului N, N'-di-(β -difenilfosforil-etil)etilendiaminobismetilfosforic.

MEDVEDI, T. I., GORIUNOVA, I. B., BELSKI, F. I. și KABACINIK, M. I. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 3, mart. 1981, p. 646—647.

G.G.

Formare de complecşi cu N-aciltiouree. N-aciltioreele şi analogii lor cu seleniu sînt liganzi de chelaţi interni 1,3-dicalcogeni cu ioni ai metalelor de tranziţie. Analize de structură cu raze X demonstrează coordinarea de liganzi S/O analogă celei de la monotio-β-dicetonaţi. Se discută relaţiile de legătură şi de structură în chelaţi pe baza datelor experimentale obţinute (spectre în IR, spectre electronice şi de rezonanţă de spin electronic, fragmentare prin spectrometrie de masă). Un alt mijloc de caracterizare a situaţiei legăturilor este spectroscopia ^{1}H-RMN. Se dau constantele de disociere acidă a N-benzoiltio- şi a N-tiobenzoil-ureelor şi constantele de stabilitate a chelaţilor metalici (cu Ni, Co, Zn, Cd) ai acestora. Prin determinări calorimetrice s-au determinat funcţiile termodinamice $\Delta G°$, $\Delta H°$ şi $\Delta S°$ pentru adiţia de piridină la chelaţii de Ni(II). În sfîrşit, se fundamentează utilizările practice ale N-aciltioureelor ca agenţi de extracţie a metalelor grele prin extracţie lichid—lichid, dîndu-se cîteva exemple de separare a unor combinaţii de metale, ca Ni/Co sau Zn/Cd, de purificare avansată a Cu şi de îndepărtare a Hg din soluţii apoase.

BEYER, L., HOYER, E., LIEBSCHER, J. şi HARTMANN, H., Z. Chem. 21, nr. 3, mart. 1981, p. 81—91.

A.W.

Oxidarea catalitică a propanului şi a alcoolului metilic în prezenţă de oxid de nichel. A fost studiată oxidarea propanului în prezenţă de NiO, în intervalul de temperatură 280—490°C, constatîndu-se o oxidare completă în bioxid de carbon şi apă. Au fost determinaţi factorii care influenţează ordinul fracţionar al vitezei de reacţie şi s-a observat că reacţia este inhibată numai de vaporii de apă. S-a sugerat că etapa determinantă a vitezei de reacţie la temperaturi scăzute este interacţiunea hidrocarburii adsorbite cu speciile adsorbite de oxigen, O^-. Măsurători preliminarii ale oxidării amestecurilor de propan-metanol au indicat că prezenţa alcoolului elimină formarea de CO_2, ceea ce se explică prin interacţiunea puternică a metanolului cu suprafaţa catalizatorului.

HOODLESS, I. M., ROSS, R. A., şi SWAMINATHAN, R., Can. J. Chem. 59, nr. 5, mart. 1981, p. 865—869.

I.B.

Principii de structură a compuşilor organici nesaturaţi. Deşi este de mult cunoscut faptul că proprietăţile fizice şi chimice ale compuşilor organici nesaturaţi sînt determinate în mod dominant de structura electronilor π, chimia organică teoretică mai persevereză în sisteme de clasificare, care pornesc de la topologia şi aranjamentul spaţial al atomilor. Principiul „triaden" (= al tranziţiilor arbitrare între trei stări ideale: cea aromatică, cea polimetinică şi cea polienică) oferă pentru întîia oară un concept euristic, care permite o clasificare a compuşilor organici nesaturaţi pe baza structurii electronilor π. Doar trei principii de bază („triaden", de energie, conform căruia structura compuşilor organici nesaturaţi rezultă din tendinţa formării unui număr maxim de unităţi structurale neramificate, stabilizate energetic, aromatice şi/s-au polimetinice, de legături, conform căruia suma forţelor de legătură ale unui atom este aproximativ constantă, iar legăturile dintre atomii cu aceeaşi sarcină sînt lărgite suplimentar) determină parametrii structurali esenţiali ai moleculei în starea fundamentală, cum sînt energia de stabilizare, distanţele de legătură şi repartiţia electronilor π, din care pot fi evaluate alte proprietăţi fizico-chimice, ca de exemplu, absorbţia de lumină şi reactivitatea. Valabilitatea generală a principiilor structurale ale compuşilor organici nesaturaţi este demonstrată prin numeroase calcule pe modele de chimie cuantică.

DÄHNE, S., Z. Chem., 21, nr. 2, febr. 1981, p. 58—67.

A.W.

Efectul radiaţiilor ultraviolete asupra soluţiilor apoase de acid tartric în atmosferă de azot în condiţii heterogene. Soluţiile apoase de acid tartric sînt descompuse rapid sub influenţa radiaţiilor ultraviolete cu formarea unei mari diversităţi de produse. Totuşi nu se cunoaşte încă influenţa atmosferei de azot şi a iniţiatorilor asupra acestor reacţii de descompunere. Ca iniţiatori s-au folosit molibdat de sodiu şi bioxid de titan. S-a constatat că în funcţie de timpul de expunere cu radiaţii ultraviolete (1—25 ore) se formează glicină, β-alanină, acid β-amino-n-butiric, valină şi încă două produse care nu au putut fi indentificate.

KHETWAL, K. S., J. Indian Chem. Soc., 5 , nr. 10, oct. 1980, p. 1028—1030.

I.B.

Studiul caracteristicilor mecanico-reologice ale reţelelor spaţiale polimere, 2. S-a studiat influenţa masei moleculare şi a distribuţiei masei moleculare a catenelor primare asupra proprietăţilor mecanice ale reţelelor de alcooli polivinilici preparate prin reticulare în soluţii apoase. În concordanţă cu rezultatele experienţelor lor anterioare, autorii au găsit că $K_1 V^*_{e_1} q_0^{-2/3}$ creşte considerabil cu descreşterea raportului de umflare a gelurilor şi că valoarea factorului topologic, $K_1 q_0^{-2/3}$, este independentă de gradul de reticulare. Autorii au constatat că eficacitatea reticulării creşte odată cu creşterea masei moleculare relative a polimerului iniţial. Ei au ajuns la concluzia că, în stadiul de referinţă al gelului, dimensiunile catenelor pot fi aproximate destul de bine cu ajutorul relaţiilor valabile pentru soluţiile diluate. Cercetările au demonstrat de asemenea că caracteristicile mecanice ale gelurilor sînt influenţate în mod hotărîtor de cantitatea catenelor din reţea; catenele terminale nu au un rol apreciabil, cel puţin în cazul unei comprimări unidirecţionale.

HORKAY, F. şi NAGY, M., Magy, Kém. Folyóirat, 8,7 nr. 2, febr. 1981, p. 82—88.

A.W.

Interacţiunile clortiazidei şi hidroclortiazidei cu anumite amide, imide şi xantine. Autorii au studiat interacţiunea clortiazidei şi hidroclortiazidei cu ureea, tioureea, nicotinamida, succinamida, succinimida sodică, zaharina sodică, cafeina şi citratul de cafeină, folosind atît metode de solubilitate, cît şi metode spectrofotometrice. Ei au constatat că, cu excepţia succinamidei, toate amidele şi imidele investigate măresc solubilitatea clortiazidei şi hidroclortiazidei, această solubilitate crescînd liniar cu creşterea concentraţiei de uree, tioureе, succinimidă sodică şi zaharină sodică. O relaţie liniară există şi între solubilitatea hidroclortiazidei şi concentraţia nicotinamidei. Cea mai mare acţiune de solubilizare faţă de clortiazină şi hidroclortiazină o manifestă succinimida sodică şi zaharina sodică. Pe bază de măsurători spectrometrice diferenţiale în UV se trage concluzia că între clortiazina şi hidroclortiazina şi agenţii de solubilizare testaţi se generează interacţiuni moleculare. Modificările spectrale în spectrele diferenţiale în UV a clortiazinei şi hidroclortiazinei în prezenţă de uree, tioureе, succinimida sodică şi zaharina sodică ca şi relaţia liniară între solubilitatea medicamentului şi concentraţia agenţilor de solubilizare conduc la concluzia formării unor complecşi unu-la-unu în sisteme. La fel a fost evidenţiată formarea unui complex unu-la-unu între hidroclortiazină şi nicotinamidă. Spectrele diferenţiale ale celorlalte sisteme investigate dovedesc interacţiuni moleculare care au loc în sistemele respective cu un raport stoichiometric diferit de tipul unu-la-unu. Au fost calculate constantele de solubilitate ale complecşilor unu-la-unu. Din ele rezultă o corelaţie faţă de capacitatea de solubilizare a agenţilor de solubilizare respectivi.

AMMAR, H. O., IBRAHIM, S. A. şi EL-FAHAM, T. H., Pharm. Ind., 43, nr. 3, mart. 1981, p. 292—295.

E.B.

Derivaţi ai aminoacidului N-acetildehidro-3-(2-tienil)-alanină. Dehidroaminoacizii sînt de multe ori componente ale unor antibiotice peptidice sau sînt folosite drept intermediari la biosinteză de antibiotice. Pe de altă parte, se cunoaşte acţiunea antiinflamatorie, respectiv antireumatică, a unor peptide, ca de exemplu, Calcitonin, ACTH sau peptida MCD. Pe baza acestor considerente, autorii au sintetizat o serie de noi derivaţi de N-acetildehidro-3-(2-tienil) alanină. Derivaţii dehidroamino-

acizilor acilați se pot obține prin reacția dintre oxazolone și derivați ai aminoacizilor H.AS-R. Unii din acești compuși sintetizați, la aplicație intra- sau subcutanată, în loc de acțiune antiinflamatorie, manifestă acțiune necrogenă.

OPITZ, W., SCHWIERTZ, M., RADDATZ, S. și IMBERGE, P.-R., Arzneim.—Forsch./Drug Res., 31(1), nr. 3, mart. 1981, p. 402—403.

E.B.

Sinteze și cercetări farmacologice comparative ale esterilor acidului 1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil) piridin-3,5-dicarboxilici cu funcțiuni esterice neidentice. Într-o lucrare anterioară, autorii au studiat între altele influența funcțiunii esterice asupra proprietăților vasodilatatoare ale esterilor acidului 1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-nitrofenilpiridin-3,5-dicarboxilici. În dependență de lipofilia grupelor esterice au fost observate diferențe de acțiune sensibile, mai ales la derivații 4-(3-nitrofenil). În lucrarea prezentă a fost studiată influența unor substituții esterice neidentice în seria 1,4-dihidro-4-(3-nitrofenil)-dihidropiridine, în comparație cu esterii corespunzători cu funcțiuni esterice identice. Adiția Michael ciclizantă a esterilor acidului 3-aminocrotonic la esteri ai acidului aralchilidenacetic conduce la esteri ai acidului 4-aril-1,4-dihidro-2,6-dimetilpiridin-3,5-dicarboxilic cu funcțiuni esterice neidentice. Sînt indicate schemele sintezelor, sintezele propriu-zise și testele farmacologice. În seria derivaților 4-(3-nitrofenil), în care Ar = 3-nitrofenil, derivații substituiți nesimetric sînt în multe cazuri superiori, în privința acțiunii lor farmacologice, dihidropiridinelor substituite simetric corespunzătoare.

MEYER, H., BOSSERT, F., WEHINGER, E., STOEPEL, K. și VATER, W., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 32(1), nr. 3, mart. 1981, p. 407—409.

E.B.

Radiosinteza(^{14})C_2-[(2-metoxi-4-metilsulfinil)-fenil] 1H-imidazo-(4,5-b)piridinei (AR-L 115 BS). Pentru cercetarea farmacocinetică a cardiotonicului AR-L 115 BS a fost necesar un material marcat radioactiv cu ^{14}C. Poziția acestui atom radioactiv trebuia astfel aleasă în scheletul carbon—azot încît să reziste metabolismului în organism. În acest scop s-a ales marcarea AR-L 115 BS în poziția 2 a 1H-imidazo-(4,5-b)piridinei, ceea ce a fost posibilă datorită sintezei acidului 2-metoxi-4-metilmercaptobenzoic, urmată de ciclizare cu 2,3-diaminopiridină. Se arată și se discută sinteza medicamentului pornind de la 2-metoxi-4-nitro-anilină. Se dau cromatogramele pe strat subțire și spectrele în UV ale AR-L 115 BS și (^{14}C)-AR-L 115 BS.

ZIPP., H., ROTH, W. și ZIMMER, A., Arzneim. Forsch./Drug Res., 31(1), nr. 1a, p. 200—203.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Viteza laminară a flăcării unor amestecuri de n-pentan — metanol — aer. Alcoolii inferiori (metilic și etilic) manifestă unele caracteristici tehnice, cum este cifra octanică mare, din care cauză sînt propuși drept carburanți alternativi benzilei și gazolinei. Viteza laminară a flăcării constituie măsură directă a reactivității chimice a sistemelor gazoase și poate fi utilizată nu numai pentru estimarea pericolului de explozie și pentru dimensionarea sistemului de protecție a aparaturii împotriva exploziei interne, ci și pentru modelarea matematică și pentru analizele motoarelor cu ardere internă. În special, valoarea vitezei laminare a flăcării determină caracteristicele de ardere a unui amestec (întîrzierea arderii forțate, energia minimă de aprindere) și cele de propagare (viteza turbulentă de propagare, procentele de hidrocarburi nearse și de oxid de carbon prezenți etc). În articol sînt prezentate rezultatele măsurătorilor de viteză laminară a flăcării realizată pentru sistemul *n*-pentan—metanol—aer. Rezultatele sînt discutate comparativ cu cele obținute cu sisteme binare *n*-pentan—aer, metanol — aer. Valorile vitezei laminare a flăcării, la paritate de raporturi echivalente la amestecurile ternare sînt cu puțin inferioare celor relative la amestecurile binare.

CRESCITELLI, S., MELI, S., RUSSO, G. și TUFANO, V., Ing. Chim. Ital., 17, nr. 1—2, ian.-febr. 1981, p. 8—12.

E.B.

Calculul operațiilor cu cicluri rapide. Modele matematice și procedee de calcul. Autorii rezumă cunoștințele privind modelarea matematică a operațiilor de adsorbție cu oscilații de presiune. Se prezintă modelele matematice elaborate și utilizate la catedra de operații unitare în industria chimică din cadrul Universității tehnice din Veszprém. Este prezentat modelul hidrodinamic al coloanei cu strat static, în cazul undelor de presiune, fără luarea în considerație a proceselor de sorbție, iar apoi cu luarea în considerație a acestora, comparîndu-se procesele parțiale și operația globală a procesului de oscilații ciclice de presiune cu rezultatele de calcul și de măsurători. În final, se dau cîteva exemple de realizări industriale, în care sistemul modelelor matematice a fost utilizat cu succes la proiectarea instalațiilor.

ARÁNYI, L., HAY, J., HORVÁTH, G., SZÁNYA, T. și SZOLCSÁNYI, P., Magy. Kém. Lapja, 36, nr. 1, ian. 1981, p. 39—44.

A.W.

Transferul de căldură și de masă în patul fluidizat. În articol se indică unele metode de calcul simple care permit evaluarea în prealabil a coeficienților de transfer de căldură și de masă într-un pat fluidizat. Pentru determinarea domeniului de existență a patului fluidizat (punctul de afînare, comportarea la expansiune, punctul de evacuare) și cînd este vorbă să se calculeze transferul de căldură și de masă între particule și fluidul-suport se poate apela la relații cunoscute și verificate. Pentru transferul de căldură între patul fluidizat și suprafețe solide se indică un model personal al autorului care descrie mecanismul transferului de energie de către particule pe o bază adoptată din teoria cinetică a gazelor.

MARTIN, H., Chem.-Ing.-Tech., 52, nr. 3, mart. 1981, p. 199—209.

E.B.

Transferul de căldură și de masă în paturi fixe. Se face o prezentare generală a caracteristicilor de mecanica fluidelor și a mecanismelor de transport într-un pat fix. În continuare se discută stadiul actual al posibilităților de calculare în prealabil a coeficienților de transport în paturi fixe străbătute de un flux. Dacă temperatura particulelor este diferită de cea a gazului, atunci pentru descrierea transferului de căldură se poate folosi un sistem cuplat de ecuații diferențiale. La baza acestor ecuații este un model heterogen. În cazul cînd temperatura particulelor nu este diferită de cea a gazului, se poate recurge la așa-numitul model omogen, care necesită cunoașterea numai a două caracteristici de transfer, anume transferul efectiv de căldură a unui pat fluidizat și coeficientul de transfer de căldură prin perete.

GNIELINSKI, V., Chem.-Ing.-Tech., 52, nr. 3, mart. 1981, p. 228—236.

E.B.

Transferul maxim de căldură în aparate cu sisteme formate din două faze disperse. În sensul articolului, prin sistem format din două faze disperse se înțelege un sistem în care particule solide sau lichide se găsesc ca fază dispersă într-o fază fluidă continuă. După combinarea de faze, se pot deosebi paturi fluidizate de gaz și paturi fluidizate de lichid, precum și coloane cu bule de gaz și coloane cu picături de lichid. Cînd viteza de afînare este depășită, patul fix se transformă într-un pat fluidizat. Rolul patului este foarte important la transferul de căldură în sisteme formate din două faze disperse. În cazul sistemelor omogene, cum sînt paturile fixe, transferul de căldură poate fi descris printr-un număr Reynolds. Acest număr Reynolds cuprinde densitatea volumetrică a fluxului și un diametru hidraulic adecvat. În sisteme heterogene, cum sînt paturile fluidizate de gaze, transferul de căldură poate fi descris printr-un număr Péclet, a cărui caracteristică este egală cu raportul dintre diametrul particulelor și viteza de urcare a bulelor de gaz. Coeficientul maxim de transfer de căldură pentru sisteme omogene și heterogene pot fi descrise în general cu numere Nusselt, ca funcție a produsului dintre

numărul lui Archimede şi numărul lui Prandl. Cînd produsul are valori mici, atunci între sisteme omogene şi heterogene sînt diferenţe.

MERSMANN, A., NOTH, H., RINGER, D. şi WUNDER, R., Chem.-Ing.-Tech., 52, nr. 3, mart. 1981, p. 189—198.

E.B.

Reactoare catalice cu suspensie. Procese în sisteme gaz/lichid, care se desfăşoară în prezenţa unui solid sînt foarte răspîndite în industria chimică. De cele mai multe ori, solidul are rol de catalizator. Articolul arată cele mai importante aplicaţii ale reactoarelor catalitice cu suspensie, discutîndu-se avantajele şi dezavantajele lor în comparaţie cu alte reactoare catalitice. Înainte de reacţia propriu-zisă în reactorul catalitic cu suspensie, mai intervin o serie de rezistenţe de transport: transferul de masă gaz/lichid, transferul de masă lichid/solid, reţineri la difuziunea prin pori, de care trebuie să se ţină seamă, cel mai bine după conceptul unor rezistenţe parţiale montate în serie. La catalizatori foarte activi şi în granulaţie fină pot interveni şi fenomene de absorbţie. Sînt indicate corelaţii pentru transferul de căldură şi masă. În final se dau directive pentru funcţionarea optimă a reactoarelor catalitice cu suspensie.

DECKWER, W.-D. şi ALPER, E., Chem.-Ing.-Tech., 52, nr. 3, mart. 1981 p. 219—228.

E.B.

Geometria reactoarelor pentru sinteza carbamidei. În procesul de producere a carbamidei, reactorul de sinteză constituie utilajul principal, tipul şi dimensiunile căruia au un rol decisiv asupra economicităţii producţiei. S-a stabilit că în vederea realizării unor condiţii optime de lucru este necesar ca raportul între înălţimea aparatului H şi diametrul D al acestuia să fie cuprins între 7 şi 10, exploatarea reactoarelor cu raportul $H/D > 10$ fiind neeconomică. În aparate proiectate pentru $H/D > 10$, funcţionează în mod eficient numai porţiunea cu înălţimea sub 10 D, restul reactorului fiind subutilizat şi gradul de conversie pe ansamblul reactorului rămînînd neschimbat.

MELNIKOV, I. K., Him. Prom., nr. 3, mart. 1981, p. 48

G.G.

Studiul funcţionării duzelor de tip fantă pentru distribuţia gazelor în procesul de pseudofluidizare. Condiţiile fundamentale pe care trebuie să le îndeplinească dispozitivele de distribuţie a gazelor în reactoarele cu un strat pseudofluidizat de aliaj Cu—Si, utilizate în sinteza alchilclorsilanilor, sînt: eliminarea totală a staţionărilor materialului în apropierea duzelor; repartiţia uniformă a gazelor în zona de lucru a aparatului; prevenirea înfundării conductelor de transport în cazul scăderii debitului sau a opririi totale a agentului de fluidizare.

GHELPERIN, N. I., MEASOEDENKOV, V. M., FRAIMAN, R. S., BOGATÎNEV, V. N., şi KUZMIN N. G., Him. Prom. nr. 3 mart. 1981, p. 43—44.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Purificarea saramurii de alimentare a celulelor electrolitice cu membrană pentru fabricarea de clorosodice. În ultimii ani s-a dezvoltat şi afirmat o nouă tehnologie pentru fabricarea pe cale electrochimică de clor, sodă caustică şi hidrogen, care prevede folosirea de celule cu membrană. Asemenea membrane trebuie să posede o serie de caracteristice. Potenţialul convenabil al procedeului cu celule cu membrană este, însă, legat şi de problema de eliminare aproape completă a cationilor polivalenţi din saramură. În special impurităţile obişnuite, în particular ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+} prezenţi în saramură micşorează performanţa membranei celulei. În articol se prezintă un nou proces pentru purificarea saramurii de ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+}, bazat pe extracţii lichid—lichid cu compuşi β-dicetonici specifici, anume tenoiltrifluoracetona şi 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona, în prezenţa unor eventuali aditivi, ca, de exemplu, tri-*n*-octilfosfinoxid, cu efecte sinerergetice.

GIUFFRÉ, L., CASTOLDI, A., MODICA, G., TEMPESTI, E. şi SPAZIANTE, P., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 2, febr. 1981, p. 79—84.

E.B.

Influenţa acizilor azotic şi fosforic asupra solubilităţii în sistemul azotat de potasiu—azotat de calciu—apă. În vederea elucidării bazelor teoretice ale tehnologiei de obţinere a îngrăşămintelor ternare lichide, s-au studiat politermele de solubilitate în sistemele $KNO_3-Ca(NO_3)_2-H_2O$; $KNO_3-Ca(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$; $KNO_3-Ca(NO_3)_2-H_3PO_4-H_2O$ şi s-a determinat influenţa concentraţiei acidului azotic şi a acidului fosforic asupra solubilităţii componentelor saline ale sistemului. S-a stabilit că solubilitatea maximă a sărurilor se constată în domeniul politermelor corespunzătoare cîmpului de cristalizare a sării duble hidratate $KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

AMINOVA, A. M. şi KARINOV, R.A., J. Neorg. Him., 26, nr. 3, mart. 1981, p. 801—805. G.G.

Descompunerea termochimică a fosfogipsului. În procesul de fabricare a acidului fosforic de extracţie prin atacul materiei prime cu acid sulfuric, rezultă o importantă cantitate de fosfogips deşeu. Autorii au elaborat un nou procedeu de descompunere termică a fosfogipsului în cuptoare cu strat fluidizat, la temperaturi de 1050—1200°C, în prezenţă de reducător. În aceste condiţii se obţine fosfovar, cu un conţinut pînă la 68% CaO activ, la un grad de descompunere a fosfogipsului de 95,5%, iar gazele sulfuroase degajate au un conţinut de 6,8—8,0% SO_2.

SOLODEANKINA, N. L., BORISOV, V. M., SKOROBOGATOV, V. A., RAZDORSKIH, L. M., HREAŞCEV, S. V. şi KUNSIK, P. O., Him. Prom., nr. 3, mart. 1981, p. 27—29. G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ.

Un nou produs intermediar pentru industria chimică-*p*-cumilofenolul. Se prezintă o sinteză pe baza datelor din literatură, în special a patentelor, privind utilizările *p*-cumilofenolului şi a derivaţilor acestuia. Principalele întrebuinţări ale *p*-cumilofenolului sînt: pentru sinteza unor răşini şi ca auxiliari pentru materiale plastice; pentru lacuri şi vopsele; pentru preparate biologic active; ca inhibitor de oxidare ş.a. S-au determinat caracteristicile fizicochimice ale *p*-cumilofenolului.

PAWLIKOWSKA, D., Przem. Chem., 60, nr. 2, febr. 1971, p. 76—79.

G.G.

Instalaţie pentru producerea benzenului pur din benzen de cocserie. Se prezintă procedeele aplicate în vederea purificării benzenului de cocserie şi criteriile de selecţionare a procedeelor cunoscute. Se descrie fluxul tehnologic dintr-o instalaţie de obţinere a benzenului pur din benzen cocsochimic. Tehnologia descrisă, elaborată în R. P. Polonă, se bazează pe hidrorafinare, urmată de distilare-extracţie. Se dau schemele de principiu ale instalaţiei pentru care s-a elaborat un proiect de execuţie ce va sta la baza unei investiţii, care urmează să se deschidă într-un viitor apropiat.

OBLOJ, I., LISICKI, Z., WEIGL, Z., FRANEK, L., PRZYLBYLO, K. WOJTANIA, J. şi RADOMYSKI, B., Przem. Chem., 60, nr. 3, mart. 1981. p. 133—136. G.G.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

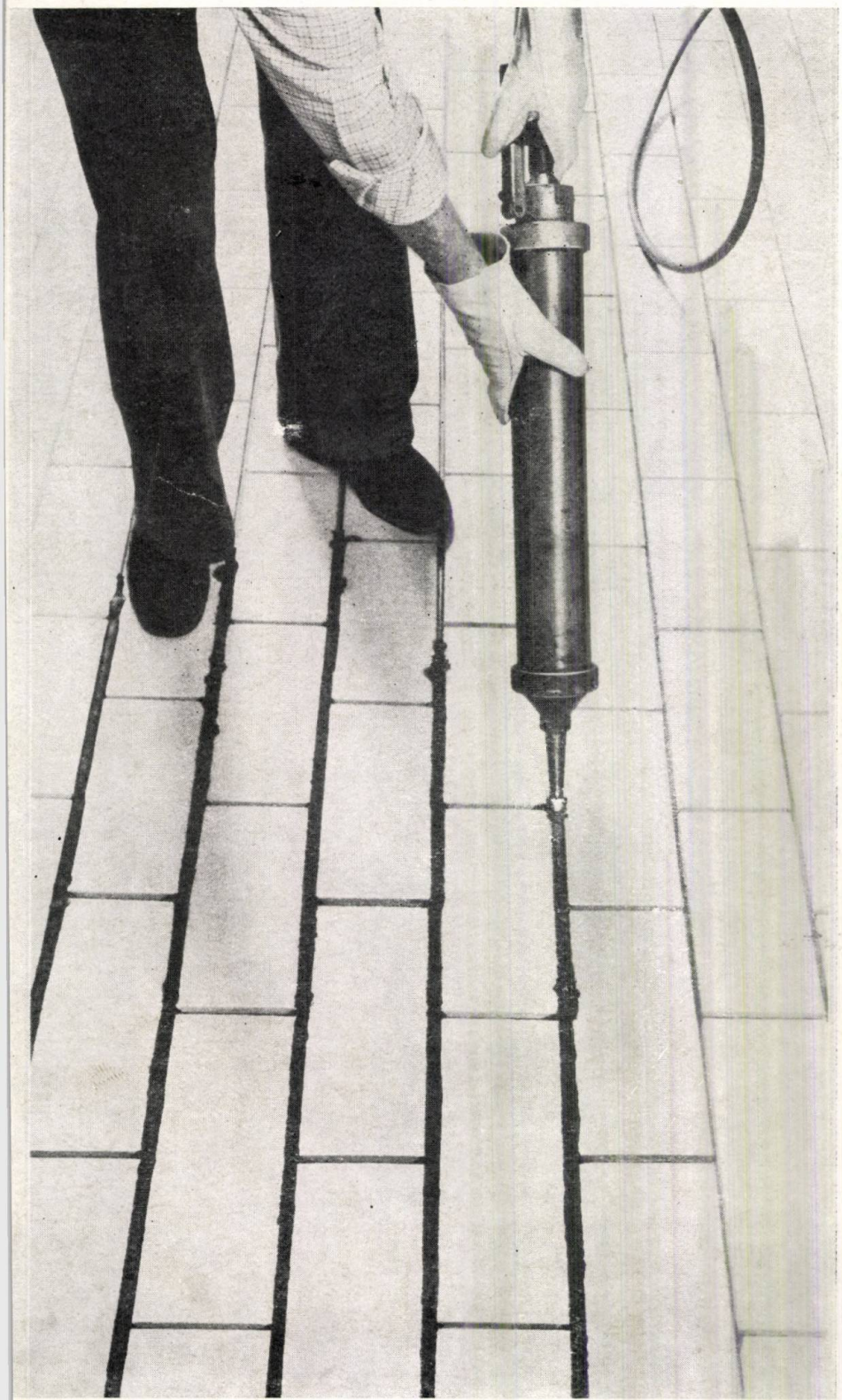
Redacţia: Calea Plevnei, nr. 139, Sector VI. 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV, telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV; Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, serviciul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Creşterea productivităţii prin Hoechst:

Acolo unde mortarul de ciment nu corespunde, materialele pentru protecţia construcţiilor produse la Hoechst rezistă.



Imbinarea de plăci de căptuşire cu ®Asplit. Mortarul de ciment obişnuit, de multe ori nu rezistă la influenţe chimice şi ermice. Ca urmare, apar pagube premature şi reparaţii costisitoare. Pentru fixarea, respectiv îmbinarea de plăci de căptuşire sînt necesare materiale pentru protecţia construcţiilor care sînt rezistente la acţiuni chimice, termice şi mecanice.

Hoechst a realizat pentru aceasta materiale de protecţia construcţiilor: ®Asplit-Kitte, ®Säurekitte, şi Feuerkitte ® Hoechst, pentru pereţi şi pardoseli, pentru căptuşirea de rezervoare şi pentru construcţia de sobe tip cămin. Ele s-au folosit cu rezultate bune în industria chimică, la instalaţii pentru ape reziduale şi în industria alimentară.

Hoechst: Produse şi procedee care permit un trai mai sănătos, o producţie mai eficientă şi economisire de energie.

Informaţii detalate obţineţi de la Hoechst Aktiengesellschaft, Reprezentanţa Tehnică, Hotel Dorobanţi/Cam. 103, Calea Dorobanţi nr. 1-7, Bucureşti

Hoechst

10540 R 1/81
PUBLICOM

PESTDICIES:

lindane, diizocarb, olticarb, oredon, copper oxychloride, copper polysulphide, soaked sulphur, mechlorane

Exporter:

CHIMIMPORTEXPORT
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR INORGANIC PRODUCTS
Rîmnicu Vîlcea — ROMANIA
1, Uzinei Str. • Telephone: 1 61 01
Telex: 048216

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PRODUSE ANORGANICE
RÎMNICU VÎLCEA

Produce și livrează:

PRODUSE ANORGANICE: carbid, sodă calcinată, bicarbonat de sodiu, sulfat de aluminiu, carbonat de bariu, silicat de sodiu lichid

PRODUSE CLOROSODICE: clor, hidroxid de sodiu soluție 50%, sodă caustică solidă, acid clorhidric 32%

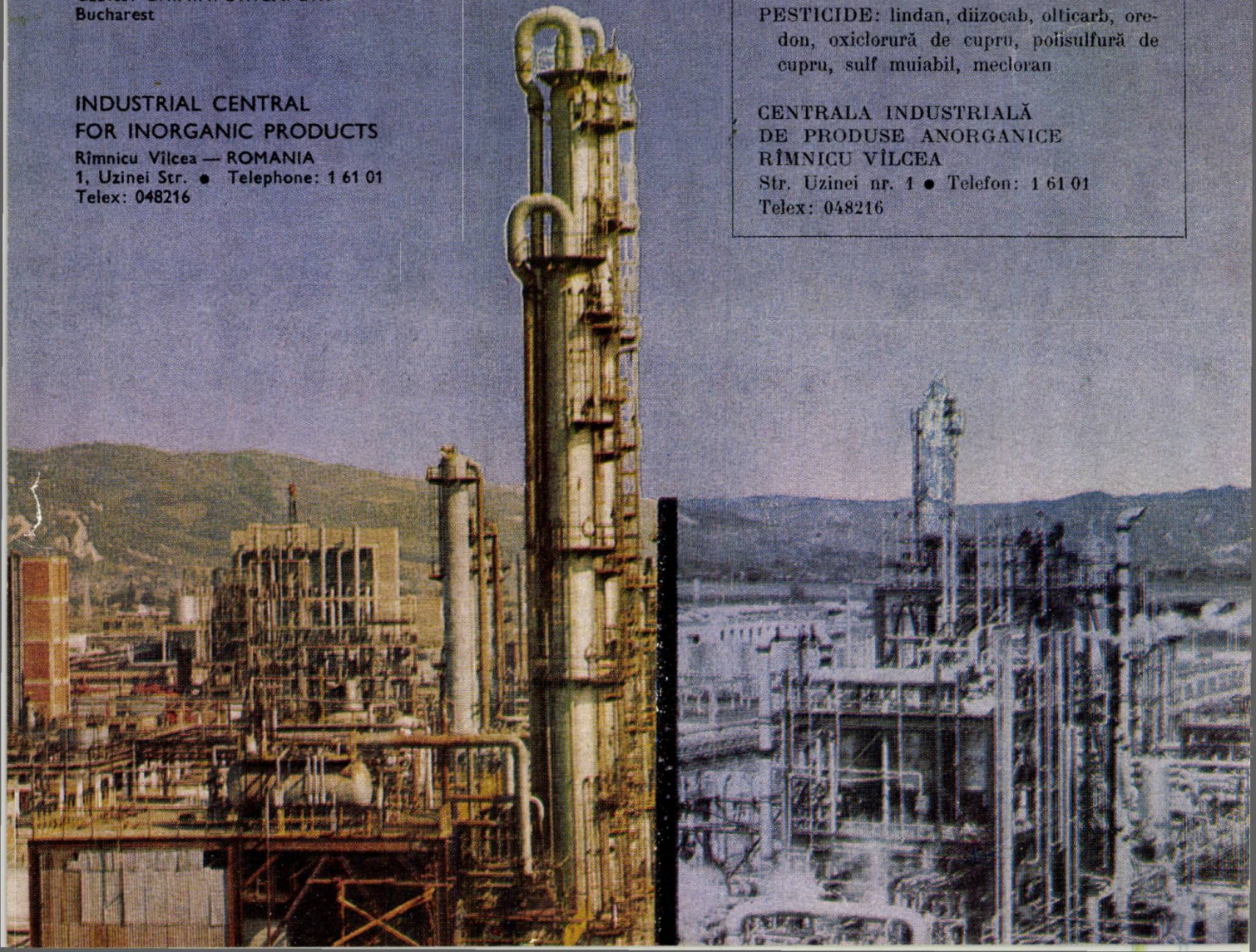
PRODUSE ORGANICE DE SINTEZĂ: octanol, izobutanol, normal-butanol, acid 2-etil-hexanoic, propilenglicol, propenoxid, etilendiamină, diizobutilamină, ciclohexilamină

PRODUȘI CLORURAȚI: percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform, dicloretan

POLIMERI DE SINTEZĂ: policlorură de vinil (suspensie), polimeri polisulfidici, poliești

PESTICIDE: lindan, diizocab, olticarb, oredon, oxiclorură de cupru, polisulfură de cupru, sulf muiabil, mecloran

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PRODUSE ANORGANICE
RÎMNICU VÎLCEA
Str. Uzinei nr. 1 • Telefon: 1 61 01
Telex: 048216



Over 30 countries of the world require the products of the

INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS

RÎMNICU VÎLCEA-ROMANIA

INORGANIC PRODUCTS:

calcium carbide, soda ash, sodium bicarbonate, aluminium sulphate, barium carbonate, liquid sodium silicate

CHLORO – CAUSTIC PRODUCTS:

chlorine, 50% solution sodium hydroxide, concentrated caustic soda, 32% hydrochloric acid, octanol, isobutyl alcohol, normal butyl alcohol, 2-ethylcaproic acid, propylene glycol, propene oxide, ethylene diamine, diisobutylamine, cyclohexylamine

SYNTHESIS ORGANIC PRODUCTS

CHLORINATED PRODUCTS:

perchloroethylene, carbon tetrachloride, ethyl chloride, methyl chloroform, dichloroethane

SYNTHESIS POLYMERS:

vinyl polychloride (suspension), polysulphidic polymers, polyethers

1981

PUBLICOM

Foreign Trade Publicity Agency

provides for the foreign firms in order to make them known on the Romanian market:

- technical and commercial exhibitions
- technical and press conferences, film and slide shows
- publicity in the Romanian dailies and specialized periodicals, over the radio, TV and cinema
- feature reports, posters, etc.
- interpreters and demonstrators
- publicity cocktails and any other publicity drives

1883

PUBLICOM — **Foreign Trade Publicity Agency** • Romania — 79502 Bucharest
22, Nicolae Bălcescu Blvd., Telephone: 147535; Telex: 11374 CAMROM
Cables: PUBLICOM — Bucharest

DTG

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

CENTRUL DE CERCETĂRI PENTRU FIBRE CHIMICE

SĂVINEŞTI — Judeţul Neamţ
Telefon: 15567 • Telex: 25.221-222

EXECUTĂ ÎN LABORATOARE SPECIALIZATE ANALIZE CANTITATIVE ŞI CALITATIVE

DTA

Serviciile noastre cuprind domeniile:

- **Spectroscopie în infraroşu**
- **Analiză elementară (C, H, N, O)**
- **Compoziţia amestecurilor multicomponente prin gaz—cromatografie**

T

- **Fluorescenţă în raze X**

TG

- **Cristalinitate prin difracţie în raze X**
- **Rezonanţă magnetică nucleară**
- **Spectroscopie în ultraviolet**

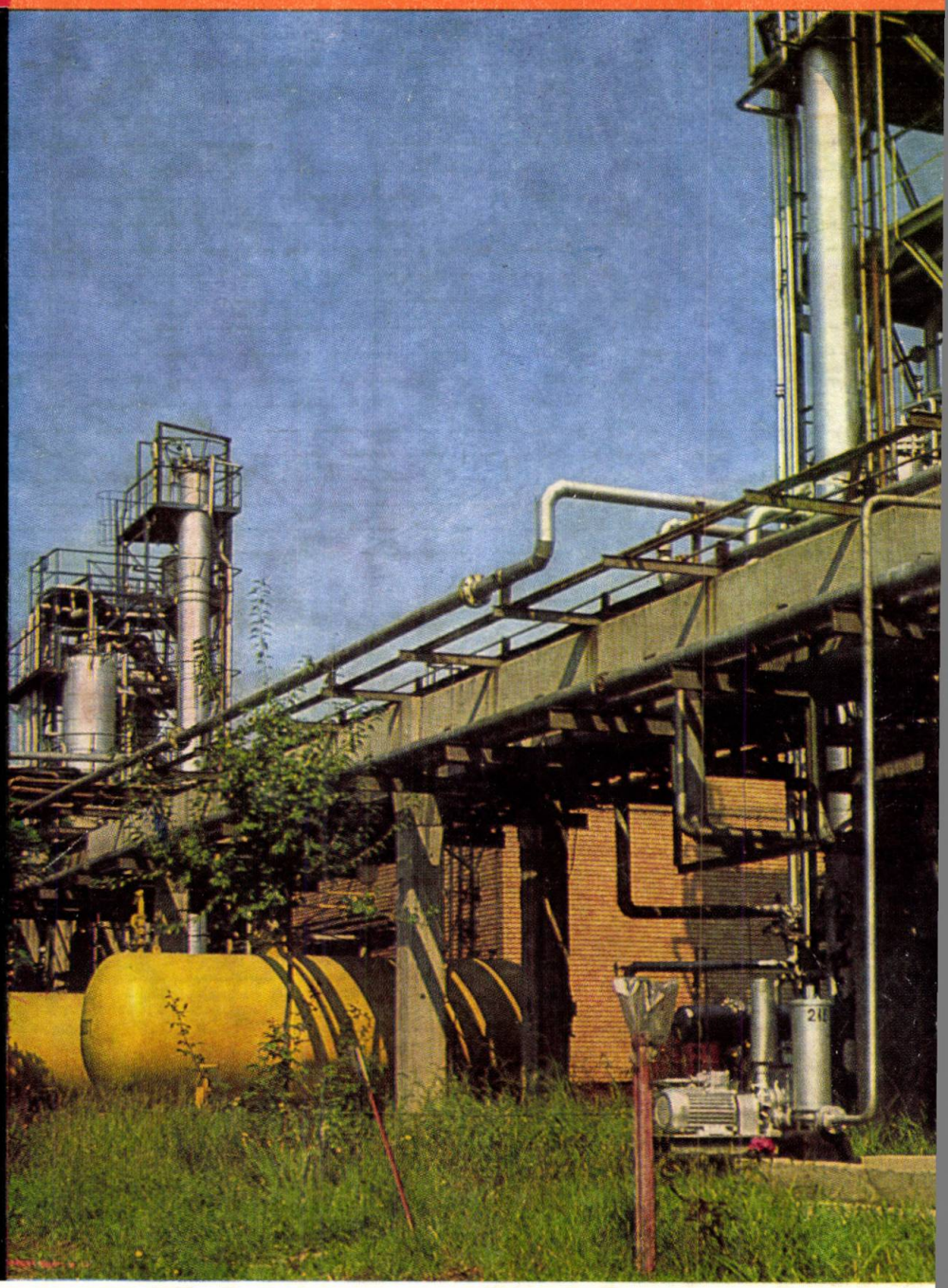
R A P I D • P R E C I S • E F I C I E N T

CHEMICAL ENTERPRISE JUDEȚUL

BUCHAREST — ROMANIA • 246, Ion Șulea Blvd.
Phone: 30.60.46 • Telex: 10198

Producer and supplier of:

- Chemical reagents: pro analysis, chemically pure, for specific analysis, pure, volumetric solutions; special reagents for spectroscopy, cromatography, electronic and pharmaceutical grade (Photo use)
- Peroxides
- Boric products: borax, boric acid, boric acid--pharmaceutical grade, boric acid – electronic grade, sodium perborate boric anhydride
- Plastics stabilizers
- Thermal treating salts
- Conditioning herbicides and insecticides
- Drawing lubricants
- Brake—fluid and anti-freeze solutions



1982 FEB 5

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT FOREIGN TRADE COMPANY • BUCHAREST—ROMANIA
10, Republicii Blvd. • Phone: 16.06.36 • P.O.B. 1—74 • Telex: 011185, 011697
Cables: CHIMIMPORTEXPORT

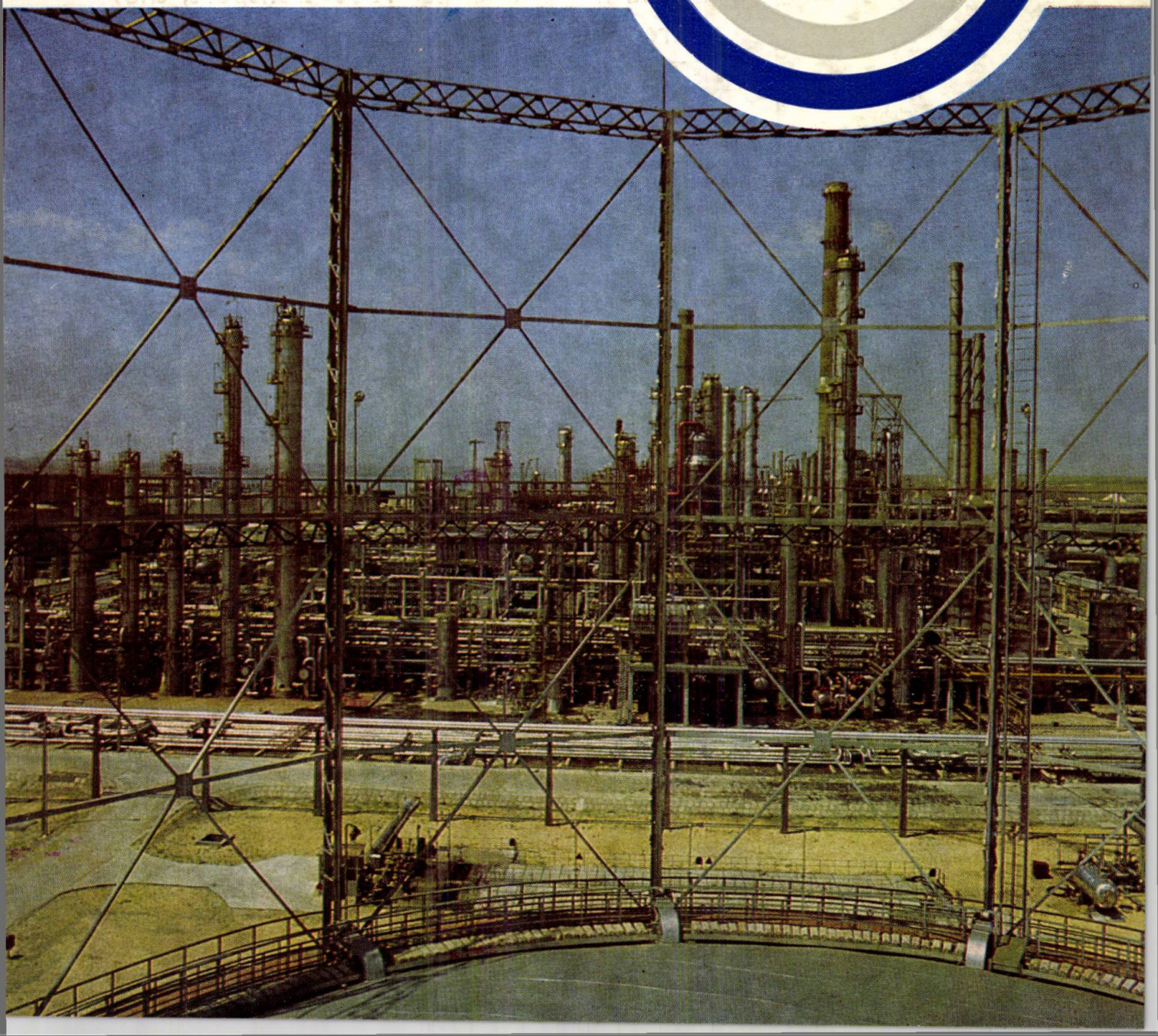
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Octombrie 1981
vol. 32 pag. 937—1040
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (10) 937—1040 (1981)

10

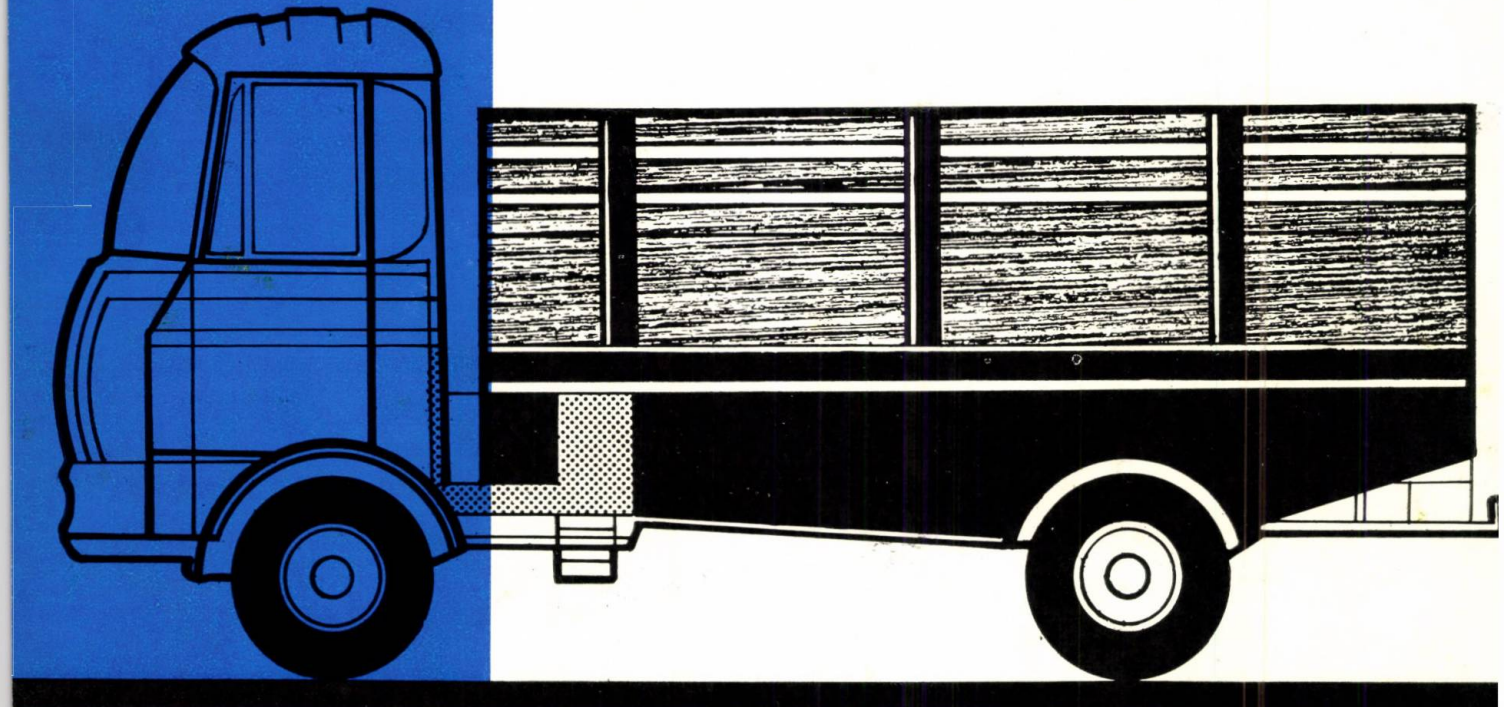


COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE

«PECO» HEAVY DUTY ENGINE OILS

SAE 30-MIL-L-2104 B
SAE 40
SAE 90

A range of high performance lubricants designed to meet service requirements of considerable severity for Diesel engines used in commercial road transport; they are also suitable for gasoline engines. They meet the performance requirements of MIL-L-2104 B and DEF 2101 D and also API Service Classifications CC and SC performance levels.



Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

11 Budișteanu Street • Bucharest — Romania • Telex: 10739 PECO R

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Octombrie 1981
vol. 32 pag. 937—1040
Chem. Abstr.:
RCBUAU 32 (10) 937—1040 (1981)

10

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERŞCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

I. MOŢOC şi R. VÂLCEANU
Modele parametrice ale efectelor sterice 941

A. LUPU şi M. TRIFAN
Hidroliza şi saponificarea unor derivaţi cianici 952

C. G. CĂLIN, L. M. BĂLOIU şi P. SÂRBU
Derivaţi α-monohalogenaţi ai diclorurilor acizilor dicarboxilici. Sinteze şi utilizări 957

E. MOLDOVAN, C. ANDREI şi M. COCÎRLĂ
Comportarea termică a copolimerilor alternanţi etilenă – anhidridă maleică şi acetat de vinil – anhidridă maleică esterificaţi 960

M. ZAHARESCU, A. WOHL, M. MIHAIU, G. TĂNASE şi V. LEAHU
Relaţii între constituenţii mineralogici din produse titanifere şi extracţia acidă a compuşilor de fier din aceste produse. I 965

M. CRUCEANU, E. POPOVICI şi A. VASILE
Proprietăţi electrocatalitice ale zeoliţilor sintetici. Reducerea oxigenului pe site moleculare tip A 973

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU, AL. STANCU şi V. DANCSO
Estimarea şi corelarea dependenţei de temperatură a viscozităţii şi conductibilităţii termice a SO_3 gazos 976

A. LECA, M. LECA şi D. IONESCU
Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor. I. Consideraţii generale 982

R. MIHAIL, GH. MARIA şi AL. ISOPESCU
Simularea radiaţiei în incinte radiante. I. Modelul matematic al incintei radiante 988

L. BADEA
Modelarea bilanţurilor de materiale ale instalaţiilor chimice prin abordare sistemică 995

V. PAMFIL
Calculul numărului de talere şi al refluxului optim al coloanelor de distilare 999

R. Z. TUDOSE şi F. VITAN
Influenţa amestecătoarelor statice cu elemente elicoidale asupra produselor de transfer. I. Studiul hidrodinamic 1003

D. LAZĂR
Aspecte tribologice ale etanşărilor frontale 1007

R. VLĂDUŢESCU
Eficienţa economică a investiţiilor în instalaţiile de tratare a apei 1012

SCURTE COMUNICĂRI

T. STOICA, T. D. BOTA, G. M. TEUŞDEA, L. SÂRBU şi J. HERŞCOVICI
Determinarea coeficienţilor de solubilitate Bunsen în sistemul anilină-amoniac 1018

N. RĂŞANU şi O. MAIOR
Sinteze pe bază de hidrozidă a acidului tioxantenil-acetic 1019

• Cronică 940, 959, 972, 1002 • Noutăţi pe meridiane 1022 • Din ţările socialiste 1029
• Brevete 975, 1011, 1017 • Recenzii 956, 964, 987, 1020
• Documentare 1030

Coperta: Combinatul petrochimic – Midia. Aspect exterior

CONTENTS

I. MOŢOC, R. VÂLCEANU
Parametric Models of Steric Effects 941

A. LUPU, M. TRIFAN
Hydrolysis and Saponification of some Cyanic Derivatives 952

C. G. CĂLIN, L. M. BĂLOIU, P. SÎRBU
Alpha-Monohalogenated Derivatives of Dichlorides of Dicarboxylic Acids. Syntheses und Utilization 957

E. MOLDOVAN, C. ANDREI, N. COCÎRLĂ
Thermal Behaviour of Alternating Esterified Ethylene – Maleic Anhydride and Vinyl Acetate – Maleic Anhydride Copolymers 960

M. ZARHAESCU, V. WOHL, M. MIHAIU, G. TĂNASE, V. LEAHU
Relations between the Mineralogic Constituents in Titaniferous Products and the Acid Extraction of Fe Compounds from Such Products. I 965

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, A. VASILE
Electro-Catalytic Properties of Synthetic Zeolites. I. Oxygen Reduction on Molecular Sieves Type A 973

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU AL. STANCU, V. DANCSO
Estimation and Correlation of the Dependence of Gaseous SO_3 Viscosity and Thermal Conductibility on Temperature 976

A. LECA, M. LECA, D. IONESCU
Drag Reduction in Turbulent Liquid Flow by Additives. I. General Considerations 982

R. MIHAIL, GH. MARIA, AL. ISOPESCU
Simulation of Radiation in Radiant Enclosures. I. Mathematical Model of Radiant Enclosure 988

L. BADEA
Modelling of Material Balances of Chemical Plants by System Approach 995

N. PAMFIL
Calculation of Tray Number and Optimal Reflux in Distillation Columns 999

R. Z. TUDOSE, F. VITAN
Influence of Static Mixers with Helical Elements on Transfer Processes. I. Hydrodynamic Study 1003

D. LAZĂR
Tribological Aspects of Front Sealing 1007

R. VLĂDUŢESCU
Economic Efficiency of Investments in Waste Water Treatment Plants 1012

BRIEF REPORTS

T. STOICA, T. D. BOTA, G. M. TEUŞDEA, L. SÂRBU, J. HERŞCOVICI
Determination of Bunsen Solubility Coeficients in Aniline – Ammonia System 1018

N. RĂŞANU, O. MAIOR
Syntheses of Thioxanthenyl Acetic Acid Based on Hydrazine 1019

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Petrochemical Plant—Midia. Outside View

СОДЕРЖАНИЕ

И. МОТОК, Р. ВЫЛЧАНУ
Параметрические модели стерических эффектов 941

А. ЛУПУ, М. ТРИФАН
Гидролиз и омыление некоторых цианистых производных 952

К. Г. КЭЛИН, Л. М. БЭЛОЮ, П. СЫРБУ
α-Галогенированные производные дихлоридов дикарбоновых кислот. Синтезы и применения 957

Е. МОЛДОВАН, К. АНДРЕЙ, М. КОКЫРЛЭ
Термическое поведение чередующихся, этерифицированных сополимеров этилен — малеиновый ангидрид и винилацетат-малеиновый ангидрид 960

М. ЗАХАРЕСКУ, А. ВОЛ, М. МИХАЮ, Г. ТЭНАСЕ, В. ЛЯХУ
Отношения между минералогическими составляющими титансодержащих продуктов и кислотной экстракцией железосодержащих соединений из этих продуктов. I 965

М. КРУЧАНУ, Е. ПОПОВИЧ, Л. ВАСИЛЕ
Электрокаталитические свойства синтетических цеолитов. I. Восстановление кислорода на молекулярных ситах типа А 973

И. БАЛАСАНЬЯН, К. КАЛИСТРУ, И. ГРИГОРИУ, АЛ. СТАНКУ, В. ДАНЧО
Оценка и корреляция зависимости от температуры вязкости и теплопроводности газообразного SO_3. 976

А. ЛЕКА, М. ЛЕКА, Д. ИОНЕСКУ
Снижение потерь давления при течении жидкостей с помощью аддитивов. I. Общие соображения 982

Р. МИХАЙЛ, Г. МАРИЯ, АЛ. ИСОПЕСКУ
Симулирование излучения в излучающих помещениях. I. Математическая модель излучающего помещения 988

Л. БАДЯ
Моделирование материальных балансов химических установок с помощью системового подхода 995

Н. ПАМФИЛ
Расчет числа тарелок и оптимальной флегмы перегонных колонн 999

Р. З. ТУДОСЕ, Ф. ВИТАН
Влияние статических смесителей с спиральными элементами на процессы передачи. I. Гидродинамическое изучение 1003

Д. ЛАЗЭР
Трибологические аспекты фронтального уплотнения 1007

Р. ВЛЭДУЦЕСКУ
Экономическая эффективность капиталовложений в установках для очистки вод 1012

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. СТОЙКА, Т. Д. БОТА, Г. М. ТЕУЖДЯ, Л. СЫРБУ, Ж. ХЕРШКОВИЧ
Определение коэффицентов растворимости Бунсен в системе анилин-аммиак 1018

Н. РЭШАНУ, О. МАЙОР
Синтезы на основе гидразида тиоксантенилуксусной кислоты 1019

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12 — 202, România
ОБЛОЖКА:
Нефтехимический Комбинат-Мидия. Внешний вид.

INHALT

I. MOŢOC, R. VÂLCEANU
Parametrische Modelle der sterischen Effekte 941

A. LUPU, M. TRIFAN
Hydrolyse und Verseifung von Zyanderivaten 932

C. G. CĂLIN, L. M. BĂLOIU, P. SÎRBU
α — Monohalogenderivate der Dichloride der Dicarboxylsäuren. Synthesen und Anwendungen 957

E. MOLDOVAN, C. ANDREI, N. COCÎRLĂ
Thermisches Verhalten veresterter abwechselnder Kopolymere Äthylen- Maleinsäureanhydrid und Vinylazetat-Maleinsäureanhydrid 960

M. ZAHARESCU, V. WOHL, M. MIHAIU, G. TĂNASE, V. LEAHU
Beziehungen zwischen den mineralogischen Grundstoffen titanhaltiger Produkte und der sauren Extraktion der Eisenverbindungen aus diesen Produkten 965

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, A. VASILE
Elektrokatalytische Eigenschaften der synthetischen Zeolythe. I. Die Reduktion von Sauerstoff auf Molekularsieben Typ A 973

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU AL. STANCU, V. DANCSO
Einschätzung und Korrelation der temperaturabhängigen Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des gasförmigen Schwefeltrioxyds 976

A. LECA, M. LECA, D. IONESCU
Herabsetzen der Druckverluste bei der Strömung von Flüssigkeiten mit Hilfe von Additiven. I. Allgemeine Betrachtungen 982

R. MIHAIL, GH. MARIA, AL. ISOPESCU
Simulation der Strahlung in Strahlungskammern. I. Mathematisches Modell der Strahlungskammer 988

L. BADEA
Modellierung der Materialbilanzen chemischer Anlagen aufgrund systemischer Erörterung 995

N. PAMFIL
Berechnung der Anzahl der Aufkochboden und des optimalen Rückflusses von Destilliersäulen 999

R. Z. TUDOSE, F. VITAN
Einfluss der statischen Rührwerke mit schraubenförmigen Elementen auf die Umsatzprozesse. I. Hydrodynamische Untersuchung 1003

D. LAZĂR
Tribologische Aspeckte der frontalen Abdichtungen 1007

R. VLĂDUŢESCU
Der wirtschaftliche Nutzen der Investitionen in Abwasserbehandlungsanlagen 1012

KURZNACHRICHTEN

T. STOICA, T. D. BOTA, G. M. TEUŞDEA L. SÂRBU, J. HERŞCOVICI
Bestimmung der Bunsen-Löslichkeitskoeffizientenim System Anilin-Ammoniak 1018

N. RĂŞANU, O. MAIOR
Synthesen aufgrund des Hydrazids der Thioxanthenil-Essigsäure 1019

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat-Midia. Aussensicht

SOMMAIRE

I. MOŢOC, R. VÂLCEANU
Modèles paramétriques des effets stériques 941

A. LUPU, M. TRIFAN
Hydrolyse et saponification de quelques dérivés cyaniques 952

C. G. CĂLIN, L. M. BĂLOIU, P. SÎRBU
Dérivés α-monohalogénés des dichlorures des acides dicarboxyliques Synthèses et utilisations 957

E. MOLDOVAN, C. ANDREI, N. COCÎRLĂ
Comportement thermique des copolymères alternants éthylène-anhydride maléique et acétate de vinyle-anhydride maléique, estérifiés 960

M. ZAHARESCU, V. WOHL, M. MIHAIU, G. TĂNASE, V. LEAHU
Relations entre les constituants minéralogiques des produits titanifers et l'extraction acide des composés de fer de ces produits. I 965

M. CRUCEANU, E. POPOVICI, A. VASILE
Propriétés électrocatalytiques des zéolithes synthètiques. Réduction de l'oxygène sur tamis moléculaires type A 973

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU AL. STANCU, V. DANCSO
Estimation et correlation de la dépendance de température de la viscosité et de la conductibilité thermique du SO_3 gazeux 976

A. LECA, M. LECA, D. IONESCU
Réduction des pertes de pression à l'écoulement des liquides à l'aide des additifs. I. Considérations générales 982

R. MIHAIL, GH. MARIA, AL. ISOPESCU
Simulation de la radiation aux enceintes radiantes. I. Modèle mathématique de l'enceinte radiante 988

L. BADEA
Modelage des bilans des matières des installations chimiques par abordage systémique 995

V. PAMFIL
Calcul du nombre des plateaux et du reflux optimal des colonnes de distillation 999

R. Z. TUDOSE, F. VITAN
Influence des mélangeurs statiques à élements hélicoïdals sur les processus de transfert. I. Etude hydrodynamique 1003

D. LAZĂR
Aspects tribologiques des étanchements frontals 1007

R. VLĂDUŢESCU
Efficience économique des investissements aux installations de traitement de l'eau 1012

BRÈVES COMMUNICATIONS

T. STOICA, T. D. BOTA, G. M. TEUŞDEA L. SÂRBU, J. HERŞCOVICÎ
Détermination des coefficients de solubilité Bunsen dans le système aniline-ammoniac 1018

N. RĂŞANU, O. MAIOR
Synthèses à base d'hydrazide de l'acide thioxanthénile acétique 1019

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R — 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: Combinat Pétrochimique—Midia. Aspect extérieur

cronică

Conferința națională de cibernetică

București, octombrie 1981

În perioada 1—3 octombrie 1981, s-a desfășurat la București Conferința națională de cibernetică, dedicată alinierii acestei științe la efortul întregului popor în slujba dezvoltării economico-sociale a țării. Conferința a fost organizată de Academia Republicii Socialiste România — Comisia de cibernetică și Academia de Studii Economice — Catedra de cibernetică economică. Au participat specialiști din diferite domenii, academicieni, membri corespondenți ai Academiei R.S.R., rectori, profesori, cadre didactice din institute de învățămînt superior, specialiști din toate domeniile economico-productive, ingineri, matematicieni, economiști, biologi, medici etc., din toată țara. O pondere importantă a avut-o contribuția Comisiilor de cibernetică din județele: Cluj, Timișoara, Iași, Craiova, Brașov, Galați și Tîrgu-Mureș, precum și din municipiul București, constituite pe lîngă filialele Academiei R.S.R. sau pe lîngă institutele de învățămînt superior ca centre locale ale Comisiei de cibernetică a Academiei.

În cadrul Conferinței au avut loc două ședințe plenare, 13 ședințe pe secțiuni și 3 mese rotunde.

Referatele prezentate în ședința plenară de deschidere au avut un rol deosebit în orientarea participanților asupra principalelor direcții de evoluție a ciberneticii în contextul actual al dezvoltării economico-sociale a României. A fost evidențiat rolul esențial al conducătorului partidului și statului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, la dezvoltarea ciberneticii ca știință și complex de metode și tehnici economico-productive.

În ședințele pe secțiuni, desfășurate pe următoarele 5 profiluri, și anume: teoria sistemelor cibernetice; conducere și informatică; cibernetica sistemelor vii; cibernetica sistemelor tehnice; cibernetica sistemelor economico-sociale, au fost prezentate sisteme cibernetice din cele mai diverse domenii: natură, societate, economie, procese industriale, educație etc.

Pentru industria chimică prezintă interes deosebit comunicările dezbătute în secțiunea a IV-a „Cibernetica sistemelor tehnice": Concept cibernetic al interfeței „om/proces/calculator" — ing. Mircea Tiberiu Gruescu, Centrul de calcul al industriei chimice; • Modelarea bilanțurilor de energie termică ale sistemelor cu parametri variabili în timp — ing. Adrian Cutcutache, Mat. Ion Belcea, Centrul de calcul al industriei chimice, Dr. Ing. Leonard Badea, I.I.T.P.I.C.; • Contribuții la prognoza și controlul automat al consumurilor energetice în întreprinderile industriale — dr. ing. Gheorghe Bărbatu, CHIMPEX Constanța și colaboratorii; • Optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor complexe cu scop multiplu — dr. ing. Leonard Badea, I.I.T.P.I.C.; • Cibernatica energetică industrială și ingineria tehnologică chimică — dr. ing. Ionel Grigoriu, ing. Alexandra Gruescu, I.I.T.P.I.C.; • Noi rezultate privind conducerea cu calculatorul a proceselor de fracționare — dr. ing. V. Marinoiu, ing. Gheorghe Sorescu, Institutul de petrol și gaze, Ploiești; • Structură ierarhizată a sistemelor de conducere a roboților industriali — dr. ing. Șerban Sever, Institutul Politehnic-București; • Asupra siguranței de funcționare a unor instalații chimice — ing. I. Ursăteanu, ing. P. Lăzăruț, Centrala industrială de produse anorganice, Rm. Vîlcea; și secțiunea a II-a — Conducere și informatică: • Bazele concepției de realizare a Sistemului Informatic Național (S.I.N.) — dr. ec. ing. Valeriu Pescaru, Centrul de informatică și cibernetică al Ministerului agriculturii și industriei alimentare și colectiv; • Concepția sistemului național de informatică — dr. ing. Nicolae Costache, Direcția centrală de statistică; • Unele direcții de dezvoltare și perfecționare a sistemului informatic al industriei chimice — dr. ing. Vasile Biță, Centrul de calcul al industriei chimice; • Cibernetizarea activității de întreținere și reparații într-un mare complex industrial cu flux continuu — dr. Petru Pepelea și colectiv, Centrul teritorial de calcul electronic, Tg. Mureș; • Sistem cu microcalculator pentru optimizarea depozitării produselor într-un parc de produse petroliere — dr. ing. Gabriel Ionescu și colectiv. Institutul politehnic, București; • Aplicații ale programării liniare — dinamice în optimizarea transportului țițeiului pe conducte magistrale — dr. ing. Paul Mănescu, asis. S. Minoiu, Institutul de petrol și gaze, Ploiești etc.

La mesele rotunde, organizate pe temele: „Cibernetica proceselor industriale" „Aspecte cibernetice ale conducerii: Sistem—conducere — control — reglare"; „Cibernetica gestiunii economice" discuțiile au fost vii și numeroase, demonstrînd interesul deosebit al specialiștilor pentru subiectele abordate.

Pe baza materialelor prezentate se poate trage concluzia că cibernetica a pătruns adînc în toate domeniile vieții economice și sociale, începînd cu omul luat ca individ și continuînd cu gruparea sa în colectivități din ce în ce mai agregate, unități teritoriale și de producție — industrială, agricolă, de construcții, de transporturi și telecomunicații, de circulație mărfuri, unități medicale și de învățămînt etc., pînă la nivelul organelor centrale de conducere.

Se poate aprecia că s-au evidențiat începuturile obținerii unei eficiențe economice promițătoare a utilizării cibernetice și a informaticii, ceea ce justifică continuarea politicii de introducere a metodelor cibernetice, a sistemelor informatice și a dotării economiei cu mijloace cibernetice, cu tehnică de calcul.

În prezent, există domenii unde activitatea nu mai este de conceput fără aportul ciberneticii. Informatizarea, automatizarea și cibernetizarea, privite în strînsă interdependență, sînt astăzi factori componenți ai noii calități cerute prin documentele Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român, în noua perioadă definită de tovarășul secretar general Nicolae Ceaușescu, drept „deceniul științei, tehnicii, calității și eficienței".

În aceste împrejurări dezvoltarea ciberneticii — în contextul mai general al științei conducerii — se integrează în programul de dezvoltare a științei românești, elaborat cu înțelepciune și realism de tovarășul Nicolae Ceaușescu, care dotat cu o excepțională viziune dialectică a reușit să coreleze perfect acest program cu programul general de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Cu un sentiment de adîncă recunoștință, participanții la Conferința națională de cibernetică, reuniți în ședință plenară, au transmis tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, o telegramă de mulțumire pentru condițiile create dezvoltării ciberneticii, în contextul mai general al științei conducerii și integrării acesteia în programul de dezvoltare a științei românești.

ARIADNA GHEORGHIU

IOAN MOŢOC
RADU VÂLCEANU

Modele parametrice ale efectelor sterice

C.Z. 541 63.

Lucrarea prezintă critic modelele parametrice dezvoltate pentru tratarea cantitativă a efectelor sterice în sisteme chimice şi biologice. Sînt incluse şi contribuţiile autorilor în acest domeniu.

The paper critically reviews the parametric models developed to treat quantitatively the steric effects in chemical and biological systems (i. e. LFER and QSAR). The authors' contributions in this field are also included.

Делается критический обзор параметрических моделей, разработанных для количественной оценки стерических эффектов в химических и биологических системах. Приводится оригинальный вклад самих авторов в этой области.

Manifestarea efectelor sterice în reacţiile compuşilor organici a fost evidenţiată în a doua parte a secolului trecut, de către Menschutkin [1], Kehrmann [2,3], Haller [4], Meyer [5] şi alţii. Acceptarea acestui nou tip de efect s-a datorat formulării [5] de către V. Mayer a regulii esterificării.

Originea efectelor sterice a fost intuită corect de către Kehrmann [3], care a arătat că efectele sterice sînt condiţionate de abilitatea atomilor, consideraţi impenetrabili şi cu volum determinat, de a umple spaţiul (space filling). Explicaţia actuală [6] utilizează teoria complexului activat. Din punct de vedere cuantic se arată [7] că (în virtutea principiului de excluziune Pauli) între doi atomi nelegaţi apare o forţă repulsivă direct proporţională cu densitatea electronică în zona în care cei doi nori electronici se suprapun.

Efectele sterice se clasifică în efecte sterice primare (frontale şi dorsale) şi secundare (inhibarea sterică a conjugării); pentru detalii se poate consulta ref. *8*.

În cele ce urmează sînt sistematizate posibilităţile de tratare cantitativă, prin intermediul modelelor parametrice, a efectelor sterice.

Raze şi volume van der Waals

Forma şi dimensiunile moleculelor, ionilor etc. depind de lungimea legăturilor chimice, de valoarea unghiurilor de valenţă şi torsiune şi de forma şi dimensiunea atomilor constituenţi.

În general, atomii sînt trataţi ca sfere de rază r_W. Mărimea r_W se numeşte rază van der Waals şi se defineşte fie ca distanţa minimă ce separă în cristal doi atomi nelegaţi, fie ca raza ce corespunde densităţii de sarcină maxime în orbitalul de energia cea mai înaltă [10—13] Morrison a obţinut [14] o corelare semnificativă între lungimea de undă λ_B a acestui orbital şi valorile r_W:

$$r_W = 0{,}61\ \lambda_B \qquad (1)$$

Se consideră că r_W nu depinde de contextul în care se află atomul considerat.

Tabelul 1 sistematizează valori ale razelor van der Waals provenite din trei surse diferite. Se constată diferenţe semnificative între cele trei seturi de valori tabelate.

Tabelul 1

RAZE VAN DER WAALS, Å

Atomul	Raza van der Waals, conform:		
	a) Pauling	*b)* Bondi	*c)* Boyd
H	1,20	1,20	1,24
B	—	—	1,76
C	1,57	1,70	1,54
N	1,50	1,55	1,36
O	1,40	1,52	1,27
F	1,35	1,47	1,18
Cl	1,80	1,75	1,63
Br	1,95	1,85	1,79
I	2,15	1,98	2,02
Si	—	2,10	2,07
P	1,90	1,80	1,87
S	1,85	1,80	1,75
Ge	—	—	2,11
As	2,00	1,85	1,96
Se	2,20	1,90	1,89

a) conform [9]; *b)* conform [15]; *c)* conform [13].

Volumul van der Waals constituie un parametru steric util în QSAR (QSAR reprezintă abrevierea consacrată pentru Quantitative Structure Activity

Dr. ing. IOAN MOŢOC şi dr. ing. RADU VÂLCEANU, Centrul de chimie Timişoara.

Tabelul 2

CONTRIBUŢII DE GRUP LA VOLUMUL VAN DER WAALS V_W, cm³/mol[a)]

Substituentul sau fragmentul	V_W	Substituentul sau fragmentul	V_W
– OH	8,04	(Olefine)	
– SH	14,80	=C=	16,96
– NH_2	10,54	>C=C<	10,02
>NH	8,08	=CH |	8.47
—N<	4,33	$=CH_2$	11,94
–CN	14,70		
$-NO_2$	16,80	$>C=CH_2$	16,59
Fenil	45,84		
Naftil	71,45	>C=CH	13,49
(Alcanul)		(acetilene)	
—C— |	3,33	$-C\equiv$	8,05
—CH<	6,78	$\equiv CH$ (aromatic)	11,55
$>CH_2$	10,23		
$-CH_3$	13,67	>C—(condensat)	4,74
		>C—(alchil)	5,54
(n-parafine[b)])	$(6,88+10,23N_C)$	>C—H	8,36

a) conform [15]; *b)* N_C reprezintă numărul atomilor de carbon.

Relationships). Utilizînd contribuţiile de grup calculate de către B o n d i [15] (tabelul 2) volumul van der Waals (V_W, cm³/mol) se calculează aditiv. Pentru alte valori V_W (variante de calcul) se pot consulta ref. [16—18].

T e s t a şi P u r c e l l au propus [80] recent o strategie eficientă de tratare a interacţiunilor sterice în sisteme biologice utilizînd valorile V_W.

O metodă mai exactă [19] de calcul al volumului van der Waals (WV, Å³) se bazează pe tehnica Monte Carlo [20]. Valorile WV se calculează conform relaţiei:

$$WV = \alpha \; N_I/N_T \qquad (2)$$

unde α reprezintă volumul paralelipipedului ce circumscrie anvelopa van der Waals a speciei chimice considerate (moleculă, ion, substituent etc.). Anvelopa van der Waals se asamblează din sfere centrate pe nucleul atomilor constituenţi şi de raze $r_W \cdot N_I$ reprezintă numărul punctelor aleatoare generate cu repartiţie uniformă în interiorul paralelipipedului de volum α, iar N_I este fracţiunea din N_T ce se află în interiorul anvelopei van der Waals. Tabelul 3 sistematizează valorile WV calculate pentru 29 substituenţi.

Parametrii sterici proporţionali cu volumul van der Waals.

În QSAR, ca măsură a volumului van der Waals al substituenţilor se utilizează următorii parametri: V_W [15], WV [19], refracţia moleculară [21] (MR), volumul molar [22] (V_M), volumul T r a u b e [23] (V_T), paracorul [24] şi masa moleculară (MW).

Calculînd ecuaţiile de regresie V_W **vs** Q (Q=MR, V_M, V_T, paracor şi MW) C h a r t o n şi C h a r t o n [25] stabilesc că, exceptînd MW, aceşti parametri măsoară cu o acurateţe acceptabilă volumul van der Waals. MW se consideră că exprimă polarizabilitatea substituentului.

MR, avînd în vedere utilizarea largă a acestui parametru, a fost studiat mai detaliat. Calculînd

Tabelul 3

VOLUMUL VAN DER WAALS AL UNOR SUBSTITUENŢI CALCULAT PRIN TEHNICA MONTE CARLO*

Substituentul	WV^a	WV^b	Substituentul	WV^a	WV^b
CH_3	23,08	24,86	CH	23,38	20.43
CH_2Cl	41,71	38,16	CH_2OH	31,12	30.71
CH_2Br	46,40	41,08	COOH	31,38	28.17
CH_2I	57,12	51,14	OH	14,78	13.04
CHF_2	31,41	26.76	COO^0	28,42	24.13
CF_3	34,55	27,33	n-C_4H_9	68,05	70.01
$CHCl_2$	55,97	46,19	CH_2COCH_3	56,33	56.00
F	10,29	6,85	CH_2OCH_3	48,09	48.32
Cl	24,44	18,29	$CHBrCH_3$	61,92	57.34
Br	31,01	24,03	SCH_3	23,92	24.75
H	7,22	7,91	CBr_3	89,04	72.83
I	41,52	34,39	CCl_3	70,53	56.07
NO_2	26,69	20,84	$C(OH)(CH_3)_2$	57,98	58.27
$COCH_3$	37,87	36,13	n-C_3H_7	53,85	53.51
NH_2	19,40	18,29			

* WV^a şi WV^b au fost calculate utilizînd razele van der Waals, Pauling şi, respectiv Boyd (tabelul 1).

ecuaţiile MR **vs** WV s-au obţinut [26] următoarele rezultate *:

$$MR = -1{,}966 + 0{,}323\ WV^a \qquad (3)$$

$$(n = 29,\ r = 0{,}95,\ s = 2{,}01,\ F = 128{,}53)$$

$$MR = -1{,}455 + 0{,}343\ WV^b \qquad (4)$$

Ecuaţiile (3) şi (4) indică drept componentă dominantă în compoziţia MR componenta sterică (componenta electronică: componenta sterică = 1:9):

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{MW}{d} \qquad (5)$$

unde n este indicele de refracţie, iar d este densitatea. MR se calculează aditiv, adică pentru compusul $A—B$, $MR_A + MR_B = MR_{A-B}$.

Se constată cu uşurinţă că ecuaţia [25]:

$$MR = an_c + bn_b + cn_n + d \qquad (6)$$

n_c — numărul de electroni interiori,
n_b — numărul electronilor implicaţi în legături chimice,
n_n — numărul electronilor neparticipanţi,

semnificativă statistic ($r = 0{,}99$) nu este în contradicţie cu ecuaţiile (4), (5) şi MR *vs* V_W deoarece volumul van der Waals variază în acelaşi sens cu variaţia mărimilor n_c, n_b şi n_n.

Tabelul 4 conţine o colecţie de valori MR utile în aplicaţii.

Parametrii sterici de tipul E_S (Taft)

Primul model parametric al efectelor sterice a fost formulat de către R. W. Taft. Extinzînd metodologia Hammett, Taft a definit parametric steric E_S. Ulterior, s-au introdus parametrii E_S corectaţi, E_S^e, E_S^0 şi E_S^e, parametrul Taft revizuit E_S'.

1. *E_S (Taft)*

Utilizînd sugestia [28] lui I n g o l d (efectele polare ale substituenţilor sînt neglijabile în esterificarea acizilor carboxilici sau în hidroliza acestora în cataliză acidă; ipoteza este susţinută de valorile $\rho = -0{,}2 \div +0{,}5$ calculate pentru ecuaţia Hammett pentru aceste două reacţii), T a f t defineşte [29] parametrul steric E_S conform ecuaţiei:

$$E_{S,X} = \log\ (k_X/k_{X_0})A \qquad (7)$$

unde k reprezintă constanta de viteză, iar A indică cataliza acidă. $E_{S,X}$ s-a calculat ca media valorilor $\log\ (k_X/k_{X_0})$ pentru patru serii de reacţii efectuate la 25°C, în cataliză acidă:

i) hidroliza esterilor etanolului în 70% (*v/v*) acetonă apoasă;

ii) hidroliza esterilor etanolului în 60% (*v/v*) acetonă apoasă;

*) n semnifică numărul punctelor utilizate în regresie, r—coeficientul de corelare, S—abaterea—standard, F—statistica FISHER.

Tabelul 4

CONSTANTE MR [27]

Nr.	Substituentul	MR	Nr.	Substituentul	MR
1	H	1,0	47	$(CH_2)_3Cl$	19,8
2	F	0,8	48	$CHClCH_3$	15,1
3	CN	5,5	49	$(CH_2)_2CN$	19,4
4	OH	2,6	50	ciclo-Pent	22,0
5	OCH_3	7,4	51	CHF_2	5,2
6	NH_2	4,4	52	$CHBrCH_3$	18,0
7	Cl	5,8	53	$C(OH)(CH_3)_2$	16,4
8	Ph	25,4	54	CH_2COCH_3	15,1
9	NO_2	6,7	55	$C(CN)(CH_3)_2$	19,4
10	SH	8,8	56	ciclo-Hex	26,7
11	SCH_3	13,5	57	CH_2Sph	38,5
12	$CH(OH)CH_3$	11,8	58	$(CH_2)_2Cl$	15,1
13	Br	8,7	59	$(CH_2)_2CN$	14,1
14	CH_2OH	7,2	60	*i*-Bu	19,6
15	CH_3	5,7	61	CH_2CN	10,1
16	ciclo-Bu	17,9	62	$(CH_2)_2OEt$	21,4
17	Et	10,3	63	$(CH_2)_2COOH$	16,5
18	$(CH_2)_2Si(CH_3)_3$	34,3	64	CH_2-ciclo-Hex	31,3
19	I	14,0	65	$(CH_2)_2Br$	18,0
20	CH_2OCH_3	12,1	66	$(CH_2)_2I$	23,3
21	CH_2F	5,5	67	ciclo-Hept	31,4
22	CH_2Cl	10,5	68	$CH(CH_3)Et$	19,4
23	CH_2OEt	16,7	69	CF_3	5,0
24	CH_2Br	13,4	70	$CH(OEt)_2$	27,8
25	*n*-Hex	28,9	71	CH_2ICH_3	23,2
26	$CH(OH)C_4H_9$	25,8	72	$CHPh_2$	54,3
27	CH_2OPh	31,8	73	CH_2NO_2	11,4
28	n-Oct	38,1	74	t-Bu	19,7
29	$CH(OH)C_3H_7$	21,1	75	$CHCl_2$	15,3
30	$(CH_2)_4COOH$	25,8	76	$CH=CH_2$	9,8
31	CH_2SCH_3	18,1	77	$CH=CHCH_3$	14,5
32	$(CH_2)_2C(CH_3)_3$	29,0	78	SF_5	9,9
33	$CH(OH)C_2H_5$	16,5	79	$CH_2C(CH_3)_3$	24,3
34	$CH(OH)C_5H_{11}$	30,4	80	$CHBr_2$	21,1
35	1-OH-ciclo-Pent	23,5	81	$CHEt_2$	24,2
36	$(CH_2)_4OCH_3$	26,0	82	CCl_3	20,1
37	$(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	24,3	83	$C(CH_3)=CH_2$	14,5
38	Pr	15,0	84	$CHPr_2$	33,6
39	CH_2I	18,6	85	$Si(CH_3)_3$	25,0
40	CH_2Ph	30,0	86	$CH(SEt)_2$	40,1
41	Bu	19,6	87	CBr_3	28,8
42	$CH_2OC_3H_7$	21,4	88	$CH(i\text{-}Bu)_2$	42,9
43	*n*-Pent	24,3	89	CCH_3Ph_2	59,0
44	$(CH_2)_2CH=CH_2$	19,1	90	CEt_3	33,5
45	$(CH_2)_3COOH$	21,2	91	CPh_3	78,7
46	*i*-Pr	15,0			

iii) esterificarea acizilor carboxilici în metanol;
iv) esterificarea acizilor carboxilici în etanol.

Deci, s-a considerat că hidroliza esterilor XCOOEt şi esterificarea acizilor XCOOH au aceeaşi susceptibilitate faţă de efectele sterice. Ca substituent de referinţă s-a ales $X_0 = CH_3$. În consecinţă, substituenţii X mai puţin voluminoşi decît CH_3 au $E_{S,X} > 0$, iar substituenţii mai voluminoşi sînt caracterizaţi prin $E_{S,X} < 0$; evident, $E_{S,CH_3} = 0$:

Pentru o serie de reacţii oarecare, modelul parametric Taft devine:

$$\log\ (k_X/k_{X_0}) = \delta E_{S,X} \qquad (8)$$

unde δ este constanta de reacţie şi exprimă susceptibilitatea faţă de efectele sterice. Dacă $\delta < 0$ efectele sterice accelerează reacţia, iar dacă $\delta > 0$ o retardează.

S-a constatat că un număr relativ restrîns de serii de reacţii se conformează modelului (8). Motivele sînt următoarele:

1) în general, variaţia efectelor polare nu este neglijabilă. Completînd ecuaţia (8) cu un termen care ţine seama de variaţia efectelor polare:

$$\log (k_x/k_{x_0}) = \delta E_{S,X} + \rho^* \sigma_X^* \qquad (9)$$

se obţine [42] ecuaţia Pavelich-Taft, cu o arie de aplicabilitate mai largă decît ecuaţia (8);

2) modelul (8) este utilizabil dacă substituenţii X sînt grefaţi pe structuri ce nu impun substituenţilor adoptarea unei conformaţii preferenţiale. Această restricţie a fost evidenţiată [37] în reacţia de cuaternizare a 2,5-dimetil-4-alchiltiazolilor;

3) în reacţiile standard (i—iv) utilizate în calculul valorilor E_S, variaţia hibridizării centrului de reacţie este de tipul sp^2—sp^3. Deoarece valorile E_S codifică manifestarea efectelor sterice în acest context geometric, este îndoielnică transferabilitatea acestor parametri la stările de tranziţie cu altă geometrie—detalii concrete se găsesc în [43].

O altă problemă în legătură cu constantele E_S o constituie semnificaţia fizică a acestora. Charton [38] şi Kutter şi Hansch [39] au obţinut corelări semnificative între E_S şi $r_{W,\min}$, $r_{W\,\max}$ şi, respectiv, $r_{W,av}$ (r_W— raza van der Waals a substituentului, min—minimă, max—maximă, av—medie). Deoarece aceste corelări sînt valide pentru un număr mic de substituenţi simetrici, semnificaţia parametrilor E_S rămîne neclară.

Pentru aplicaţii concrete ale ecuaţiei Taft se pot consulta ref. [30—36].

2. *E_S' (Mac Phee şi alţii)*

Mac Phee, Panaye şi Dubois [40,41] evidenţiază lipsa de rigoare operaţională a modelului Taft. Ipoteza că reacţiile (i)—(iv) au aceeaşi susceptibilitate $\delta=1$ faţă de efectele sterice nu este riguros exactă şi constituie o sursă de erori. Procedura corectă impune utilizarea unei singure reacţii standard. Parametrii Taft „revizuiţi" E_S' se calculează folosind

Tabelul 5

PARAMETRII STERICI [a] E_S şi E_S'

Nr. crt.	Substituentul	$-E_S$	$-E_S'$	Nr. crt.	Substituentul	$-E_S$	$-E_S'$
1	H	−1,24	−1,12	30	cyclo−C_3H_5	—	1,09
2	Me	0,00	0,00	31	cyclo−C_4H_7	0,06	0,03
3	Et	0,07	0,08	32	cyclo−C_5H_9	0,51	0,41
4	Pr	0,36	0,31	33	cyclo−C_6H_{11}	0,79	0,69
5	*n*-Bu	0,39	0,31	34	cyclo−C_7H_{13}	1,10	0,92
6	*i*-Pr	0,47	0,48	35	cyclo−$C_6H_{11}CH_2$	0,98	0,89
7	*s*-Bu	1,13	1,00	36	Ph	2,55	2,31
8	*i*-Bu	0,93	0,93	37	$PhCH_2$	0,38	0,39
9	*t*-Bu	1,54	1,43	38	PhMeCH	1,19	0,90
10	Et_2CH	1,98	2,00	39	PhEtCH	1,50	1,32
11	$EtMe_2C$	—	2,28	40	Ph_2CH	1,76	1,50
12	*i*-PrEtCH	—	3,23	41	Ph_3C	—	4,91
13	*t*-$BuCH_2$	1,74	1,63	42	$Ph_2CH_2CH_2$	0,38	0,35
14	*t*-BuMeCH	3,33	3,21	43	$Ph(CH_2)_3$	0,45	0,34
15	*n*-C_5H_{11}	0,40	0,31	44	FCH_2	0,24	0,20
16	*s*-$BuCH_2$	—	0,97	45	F_2CH	0,67	0,32
17	*n*-Pr_2CH	2,11	2,03	46	F_3C	1,16	0,78
18	*n*-Bu_2CH	—	2,08	47	$ClCH_2$	0,24	0,18
19	*i*-Bu_2CH	2,47	2,38	48	Cl_2CH	1,54	0,58
20	*i*-$PrCH_2CH_2$	0,35	0,32	49	Cl_3C	2,06	1,75
21	*t*-$BuCH_2CH_2$	0,34	0,33	50	$BrCH_2$	0,27	0,24
22	*t*-$BuCH_2MeCH$	1,85	1,81	51	Br_2CH	1,86	0,76
23	*t*-$BuCH_2Me_2C$	2,57	2,48	52	Br_3C	2,43	2,14
24	$(t\text{-}BuCH_2)_2CH$	3,18	3,06	53	ICH_2	0,37	0,30
25	*i*-$BuCH_2CH_2$	—	0,31	54	I_2CH	—	0,93
26	*n*-PrMeCH	—	1,02	55	I_3C	—	2,62
27	*n*-BuMeCH	—	1,06	56	F	−0,49	−0,57
28	PrEtCH	—	2,00	57	Cl	−0,18	0,02
29	*n*-BuEtCH	—	2,03	58	Br	0,00	0,22
30	*i*-$PrMe_2C$	—	3,54	59	I	0,20	0,50
61	*i*-Pr_2CH	−5	5,01	62	Et_3C	—	5,29
63	*t*-$BuMe_2C$	—	5,40	64	*i*-$PrEt_2C$	—	6,20
65	*i*-Pr_2MeC	—	7,38	66	*i*-Pr_2EtC	—	7,38
67	*i*-Pr_3C	—	6,73	68	*t*-Bui−PrC	—	6,53
69	*t*-Bu_2CH	—	6,97	70	*t*-Bu−iPrMeC	—	7,56
71	*t*-$BuEt_2C$	—	7,21	72	*t*-Bu-i-PrEtC	—	6,62
73	OMe	−0,99	—	74	NO_2	0,75	—
75	$MeOCH_2$	0,19					

[a] Valorile E_S' sînt conform [40], iar valorile E_S conform [29] şi [40].

ca reacție standard esterificarea acizilor carboxilici în metanol, la 40°C:

$$E'_S = \log (k_X/k_{X_0}) \qquad (10)$$

Utilizarea parametrilor E'_S cunoaște aceleași restricții ca și parametrii E_S, motivele fiind evidente.

Tabelul 5 prezintă, comparativ, o colecție de valori pentru parametrii E_S și E'_S.

3. *Parametrii Taft corectați: E^c_S, E^0_S și E^e_S*

Unii autori consideră că efectele electronice pot contamina constantele E_S. În scopul separării componentei hiperconjugative, respectiv inductive și conjugative de componenta sterică s-au propus constantele Taft corectate E^c_S, E^0_S și, respectiv, E^e_S.

H a n c o c k și colaboratorii definesc [44—46] parametru E^c_S, corectat pentru efectele hiperconjugative ale atomilor de hidrogen din poziția α, conform ecuației:

$$E^c_S = E_S - 0{,}306\ (3 - n_H) \qquad (11)$$

unde n_H reprezintă numărul atomilor de hidrogen din poziția α.

F u j i t a și alții [47] au demonstrat că parametrii $E^c_{S,CR_1R_2R_3}$ pot fi separați în componente într-o aproximație mai bună decît $E_{S,CR_1R_2R_3}$.

$$E^c_{S,CR_1R_2R_3} = a + \sum_{i=1}^{3} b_i\ E^e_{S,R_i} \qquad (12)$$

Pentru o sinteză a aplicațiilor parametrului E^e_S se poate consulta ref. [48].

P a l m definește [49] parametrul E^0_S, corelat atît pentru efectele conjugative C—H cît și C—C:

$$E^0_S = E_S + 0{,}33\ (n_H - 3) + 0{,}13\ n_C \qquad (13)$$

unde n_C desemnează numărul atomilor de carbon din poziția α.

Referința 50 conține o colecție amplă de constante E^0_S.

U n g e r și H a n s c h [27, 51], constatînd o corelare semnificativă la nivelul >95% (Fischer) între E_S și parametrii electronici F și R (Swain-Lupton), propun parametrul E^e_S care corectează E_S pentru efectele de cîmp (F) și conjugative (R).

Pentru substituenții CH_2X, parametrii E^e_S se calculează conform ecuației:

$$E^e_{S,CH_2X} = E_{S,CH_2X} + 1{,}07\ F_X + 1{,}05\ R_X \qquad (14)$$

Parametrii E^0_S și E^e_S au fost puțin utilizați în LFER și QSAR.

Utilizînd ca date input valorile E_S, este evident că parametrii E_S corectați păstrează toate deficiențele menționate în legătură cu parametrul E_S.

Tabelul 6 prezintă comparativ valorile E^e_S, E^0_S și E^c_S pentru 25 substituenți.

Tabelul 6

PARAMETRII STERICI [a] E^c_S, E^e_S ȘI E^0_S

Nr.	Substituentul	E^c_S	E^e_S	E^0_S
1	Me	−1,24	−1,24	−1,24
2	Et	−1,31	−1,62	−1,51
3	*n*-Hex.	−1,54	−1,85	−1,69
4	$(CH_2)_4COOH$	−1,56	−1,87	−1,74
5	$CH_2CH_2SO_3^-$	−1,57	−1,88	−1,76
6	$(CH_2)_2CMe_3$	−1,58	−1,89	−1,78
7	$(CH_2)_4OMe$	−1,58	−1,89	−1,75
8	$(CH_2)_2CHMe_2$	−1,59	−1,90	−1,79
9	Pr	−1,60	−1,91	−1,80
10	$(CH_2)_2Ph$	−1,62	−1,93	−1,82
11	Bu	−1,63	−1,94	−1,83
12	*n*-Pent.	−1,64	−1,95	−1,84
13	$(CH_2)_3COOH$	−1,65	−1,96	−1,82
14	$(CH_2)_3OMe$	−1,66	−1,97	−1,84
15	$(CH_2)_3CHMe_2$	−1,67	−1,98	−1,76
16	$(CH_2)_3OEt$	−1,69	−2,00	−1,86
17	*i*-Pr	−1,71	−2,32	−2,09
18	$(CH_2)_3Cl$	−1,72	−2,03	−1,88
19	*i*-Bu	−2,17	−2,48	−2,37
20	$(CH_2)_2Br$	−2,24	−2,55	−2,43
21	$(CH_2)_2I$	−2,26	−2,57	−2,44
22	*t*-Bu	−2,78	−3,70	−3,38
23	$(CH_2)_2NH_3^+$	−3,06	−3,37	−3,04
24	$(CH_2)_2NMe_3^+$	−3,23	−3,54	−3,24
25	$CHMeCMe_3$	−4,57	−5,18	−4,97

[a] Valorile E^e_S, E^0_S, E^c_S sînt conform [27] și sînt calculate cu H ca substituent de referință.

ν (Charton)

Utilizînd razele van der Waals, C h a r t o n definește [52] parametrul steric ν conform ecuației:

$$\nu_X = r_{W,X} - r_{W,H} = r_{W,X} - 1{,}20 \qquad (15)$$

$r_{X,W}$ și $r_{W,H}$ desemnează raza van der Waals a substituentului X și respectiv, a hidrogenului. Valorile ν_X calculate pentru substituenții X monoatomici sau simetrici (CH_3, CCl_3, CF_3 etc.) au fost implicate în modelul parametric (16) în scopul estimării valorilor ν_X ce nu au putut fi calculate.

$$\log k_X = a\ \nu_X + b \qquad (16)$$

k_X reprezintă constanta de viteză a reacției de esterificare a acizilor XCOOH cu metanolul sau etanolul. S-au utilizat modelele (16) caracterizate printr-o acuratețe deosebită (r>0,99).

Parametrii ν_X au fost utilizați cu succes în studiul esterificării și hidrolizei esterilor [53, 54, 59], a substituției nucleofile bimoleculare [55], a eliminărilor [56] E_1 și E_2, în hidroliza amidelor [57], [59] și reactivitatea compușilor cu sulf [60] și fosfor [43], în QSAR [62].

Parametrii ν au avantaje clare față de parametrii E_S, iar ampla colecție de constante ν existentă [52—60, 43] facilitează utilizarea acestui parametru în aplicații concrete. Dar, utilizarea ecuației (16) menține restricțiile utilizării constantelor ν_X la cazurile în care substituenții X nu pot adopta conformații preferențiale.

Tabelul 7 sistematizează o colecție de valori ale parametrului ν_X.

Tabelul 7

CONSTANTE ν_X.

Nr.	Substituentul	ν_X	Nr.	Substituentul	ν_X
1	Me	0,52	64	$BuOCH_2$	0,66
2	Et	0,56	65	i-$BuOCH_2$	0,62
3	Pr	0,68	66	$PhOCH_2$	0,74
4	*i*-Pr	0,76	67	CH_2OH	0,53
5	Bu	0,68	68	CHMeOH	0,50
6	*s*-Bu	1,02	69	CH_2NH_2	0,54
7	*i*-Bu	0,98	70	$CHMeNH_2$	0,58
8	*t*-Bu	1,24	71	$CHEtNH_2$	0,89
9	$BuCH_2$	0,68	72	$CHPrNH_2$	0,89
10	*s*-$BuCH_2$	1,00	73	OH	0,32
11	*i*-$BuCH_2$	0,68	74	OMe	0,36
12	*t*-$BuCH_2$	1,34	75	OEt	0,48
13	Et_2CH	1,51	76	OPr	0,56
14	MePrCH	1,05	77	Oi—Pr	0,75
15	Mei-PrCH	1,29	78	OBu	0,58
16	Me_2EtC	1,63	79	Oi—Bu	0,62
17	$BuCH_2CH_2$	0,73	80	O s—Bu	0,86
18	*t*-$BuCH_2CH_2$	0,70	81	O t—Bu	1,22
19	*i*-PrEtCH	2,11	82	O cycloC_6H_{11}	0,81
20	*t*-BuMeCH	2,11	83	OCH_2cycloC_3H_5	0,48
21	*i*-$BuCH_2CH_2$	0,68	84	OCH_2cycloC_4H_7	0,52
22	MeBuCH	1,07	85	OCH_2cyclo C_5H_9	0,58
23	Mei-BuCH	1,09	86	OCH_2 cyclo C_6H_{11}	0,65
24	*n*-C_7H_{15}	0,73	87	NH_2	0,35
25	*t*-$BuMe_2C$	2,43	88	NHMe	0,39
26	Et_3C	2,38	89	NHEt	0,59
27	Pr_2CH	1,54	90	NHPr	0,64
28	*n*-C_8H_{17}	0,68	91	NHi-Pr	0,91
29	*n*-C_9H_{19}	0,68	92	NHBu	0,70
30	*n*-$C_{11}H_{23}$	0,68	93	NHi-Bu	0,77
31	cyclo-C_3H_5	1,06	94	NHs-Bu	1,12
32	cyclo-C_4H_7	0,51	95	NHt-Bu	1,83
33	cyclo-C_5H_9	0,71	96	NMe_2	0,43
34	cyclo-C_6H_{11}	0,87	97	NMeEt	0,87
35	cyclo-C_7H_{13}	1,00	98	NEt_2	1,37
36	cyclo-$C_6H_{11}CH_2$	0,97	99	NPr_2	1,60
37	1-adamantyl	1,33	100	Ni-Pr	2,10
38	$PhCH_2$	0,70	101	SH	0,60
39	$PhCH_2CH_2$	0,70	102	SMe	0,64
40	PhMeCH	0,99	103	SEt	0,94
41	Ph_2CH	1,25	104	Si-Pr	1,19
42	Ph_2MeC	2,34	105	SPr	1,07
43	Ph_3C	2,92	106	SBu	1,15
44	$C_2H_3CH_2$	0,69	107	SiH_3	0,70
45	9-fluorenyl	1,08	108	SiF_3	1,01
46	$ClCH_2$	0,60	109	$SiCl_3$	1,50
47	$BrCH_2$	0,64	110	$SiBr_3$	1,69
48	FCH_2	0,62	111	SiI_3	1,93
49	ICH_2	0,67	112	$SiMe_3$	1,40
50	Cl_2CH	0,81	113	GeH_2	0,72
51	Br_2CH	0,89	114	NO_2	0,35
52	F_2CH	0,68	115	Ph	0,57
53	CF_3	0,91	116	C_2H_3	0,57
54	CCl_3	1,38	117	F	0,27
55	CBr_3	1,56	118	Cl	0,55
56	CI_3	1,79	119	Br	0,65
57	$MeSCH_2$	0,70	120	I	0,78
58	$EtSCH_2$	0,71	121	SO_3^-	0,99
59	$PhSCH_2$	0,82	122	CN	0,40
60	$MeOCH_2$	0,63	123	CH_2CN	0,89
61	$EtOCH_2$	0,61	124	C_2H	0,58
62	$PrOCH_2$	0,65	125	NMe_3^+	1,22
63	i-$PrOCH_2$	0,67			

Funcţia de congestie sterică (Wipke şi Gund)

Wipke şi Gund definesc [70] funcţia de congestie sterică, C, pentru un centru de reacţie al moleculei substrat în stare fundamentală, independent de natura partenerilor de reacţie şi de structura stării de tranziţie. Pentru atacul nucleofil la cetone, C se defineşte astfel:

$$C = \sum_i C_i = \sum_i 1/A_i \qquad (17)$$

unde A_i reprezintă accesibilitatea la carbonul carbonilic pe direcţia perpendiculară la planul grupării >C=O. Prin i se indexează atomii care interferă steric cu direcţia de atac considerată. A_i se defineşte ca suprafaţa secţiunii circulare rezultată prin intersecţia cu sfera de rază 1Å a conului generat de perpendiculara la centrul de reacţie şi tangenta la anvelopa van der Waals a atomului i. Intersecţia se realizează la distanţa $r_{W,C}$ (raza van der Waals a carbonului carbonilic). Deci:

$$A_i = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta); \; C_i = 1/A_i \qquad (18)$$

unde θ este unghiul dintre înălţimea şi generatoarea conului.

Ameliorările aduse ulterior acestei metode sînt descrise în literatură [64].

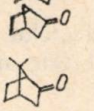
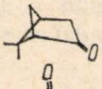
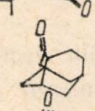
Ilustrativ, tabelul 8 prezintă valorile funcţiei C calculate pentru reacţia de reducere stereoselectivă a cetonelor. Se constată o corelare satisfăcătoare cu datele experimentale (% atac exo).

Metoda OVA (Moţoc)

Metoda OVA (abreviere de la Overlopping Volume Analysis) utilizează ca măsură a energiei sterice repulsive volumul OV (Overlopping Volume) al intersecţiei anvelopelor van der Waals ale partenerilor în reacţie, în starea de tranziţie. OVA ia în considerare atît structura partenerilor în reacţie, cît şi structura stării de tranziţie, fiind principial superioară metodei Wipke-Gund.

Tabelul 8

VALORILE FUNCŢIEI DE CONGESTIE STERICĂ PENTRU REDUCEREA STEREOSELECTIVĂ A CETONELOR

Compound	Congestia sterică		
	exo	endo	% exo
	7,4	30,3	92
	6,6	23,8	91
	574,8	32,4	10
	6,4	45,6	91
	5,6	200,9	89
	6,6	1747,9	100
	4,9	356,0	100

Justificarea teoretică a metodei OVA a fost obţinută [67] calculînd energia de repulsie sterică, δE, pentru interacţiunea unui atom (cu numărul de ordine Z şi volumul V) cu o moleculă reprezentată ca o barieră de potenţial rectangulară (potenţialul este $\varphi = \varphi_0$ în interiorul anvelopei van der Waals al moleculei, $\varphi = 0$ în exterior). S-a obţinut:

$$\delta E = -\frac{Z \cdot e \cdot \varphi_0}{V} OV \qquad (\varphi_0 < 0) \qquad (19)$$

Pentru o serie de reacţii, (19) devine:

$$\delta E = \text{const.} \; OV \qquad (20)$$

Valorile OV (în Å^3) se calculează [66] (programul FORTRAN de calcul este reprodus în literatură [67] utilizînd metoda Monte Carlo [68] conform relaţiei:

$$OV = \alpha \, N_I/N_T \qquad (21)$$

α reprezintă volumul paralelipipedului care circumscrie anvelopele van der Waals ale partenerilor în reacţie, în starea de tranziţie. Anvelopele van der Waals sînt descrise prin coordonatele carteziene şi razele van der Waals ale atomilor constituenţi. N_T desemnează numărul de puncte aleatoare generate cu repartiţie uniformă în interiorul paralelipipedului de volum α. N_I reprezintă fracţiunea din N_T ce se află în volumul de intersecţie al anvelopelor van der Waals.

Dacă nu există altă alternativă, poziţia stării de tranziţie pe coordonata de reacţie se determină utilizînd următoarea metodă euristică: se calculează ecuaţiile (22) pentru valorile $d_1, d_2, \ldots d_n$ ale coordonatei de reacţie şi se selectează ecuaţia cea mai bună (conform coeficientului de corelare). Această ecuaţie va corespunde coordonatei de reacţie a stării de tranziţie.

$$Q = a + b \; OV(d_i), \; i = 1, \quad 2, \ldots, n \qquad (22)$$

Q reprezintă valorile observabilei măsurate pentru seria de reacţii considerată. Metoda descrisă este justificată în cadrul LFER deoarece parametrii electronici, desemnaţi global prin σ, sînt independenţi de coordonata de reacţie d:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial d} = 0 \qquad (23)$$

Pentru aplicaţii concrete ale metodei OVA se pot consulta ref. [66] şi [67].

Parametrii Sterimol (Verloop şi alţii)

Parametrii Sterimol au fost dezvoltaţi [69] ca o alternativă la parametrii Taft şi au avantajul că descriu caracterul direcţional al efectelor sterice.

Parametrii Sterimol, descriu caracteristicile sterice ale unui substituent printr-un set de cinci parametri: lungimea (L) şi grosimea (B_1, B_2, B_3, B_4) măsurată pe două direcţii perpendiculare. $B_1 - B_4$ au valorile în ordine crescătoare. Rapoartele L/B_1 şi B_4/B_1 sînt o măsură a deviaţiei de la forma sferică a formei

substituentului. Pentru cei 243 substituenţi studiaţi valorile maxime calculate [69] sînt $L/B_1 \sim 9$ şi $B_4/B_1 \simeq 7$.

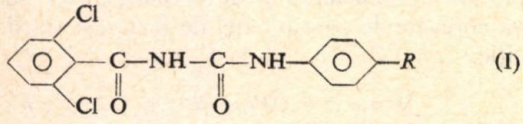
Tabelul 9 sistematizează parametrii Sterimol pentru 25 substituenţi.

Tabelul 9

PARAMETRII STERIMOL

Nr.	Substituentul	L	B_1	B_2	B_3	B_5
1	H	2,06	1,00	1,00	1,00	1,00
2	F	2,65	1,35	1,35	1,35	1,35
3	Cl	3,52	1,80	1,80	1,80	1,80
4	Br	3,83	1,95	1,95	1,95	1,95
5	I	4,23	2,15	2,15	2,15	2,15
6	Me	3,00	1,52	1,90	1,90	2,04
7	Et	4,11	1,52	1,90	1,90	2,97
8	*n*-Pr	5,05	1,52	1,90	1,90	3,49
9	*i*-Pr	4,11	2,04	2,76	3,16	3,16
10	cyclo-Pr	4,14	1,98	2,24	2,29	2,88
11	*n*-Bu	6,17	1,52	1,90	1,90	4,42
12	*i*-Bu	5,05	1,52	1,90	3,16	4,21
13	*s*-Bu	5,05	1,90	2,76	3,16	3,49
14	*t*-Bu	4,11	2,59	2,86	2,86	2,97
15	cyclo-Bu	4,69	1,95	2,64	2,64	3,83
16	CH_3F	3,30	1,52	1,90	1,90	2,61
17	CH_2Cl	3,89	1,52	1,90	1,90	3,46
18	CH_2Br	4,09	1,52	1,95	1,95	3,75
19	CH_2I	4,36	1,52	2,15	2,15	4,15
20	CH_2OH	3,97	1,52	1,90	1,90	2,70
21	CN	4,23	1,60	1,60	1,60	1,60
22	Ph	6,28	1,70	1,70	3,11	3,11
23	OH	2,74	1,35	1,35	1,35	1,93
24	OCH_3	3,98	1,35	1,90	1,90	2,87
25	NO_2	3,44	1,70	1,70	2,44	2,44

Ilustrativ, pentru benzoilfenilureele (*I*) utilizarea modelului Hansch a condus [69] la următoarea ecuaţie:



(I)

$$-\log ED_{50} = 2{,}87\,\sigma - 0{,}09\,\pi - 0{,}42\,E_{S,R} - 0{,}16\,(E_{S,R})^2 - 0{,}24 \quad (24)$$
$$(n = 18,\ r = 0{,}707,\ s = 0{,}689,\ F = 3{,}25)$$

Parametrii Sterimol furnizează următoarele rezultate:

$$-\log ED_{50} = 2{,}13\,\sigma + 1{,}14\,\pi - 0{,}22\,B_{4,R} - 0{,}04\,(L_R)^2 - 0{,}27 \quad (25)$$
$$(n = 18,\ r = 0{,}920,\ s = 0{,}381,\ F = 17{,}96)$$

net superioare ecuaţiei (24).

ED_{50} exprimă activitatea larvicidă a compuşilor (*I*), σ este constanta Hammett, iar π este constanta Fujita-Hansch.

MSD şi MTD (Simon şi colab). MCD, versiunea Monte-Carlo a MSD (Moţoc şi alţii)

Metoda MSD propusă [71, 72] de către Simon şi Szabadai (MSD este abrevierea de la Minimal Steric Difference) este o versiune simplificată a metodei Amoore [78] şi furnizează un parametru steric (MSD) de tipul indicilor topologici.

MSD se calculează astfel: compusul cel mai potent al seriei de compuşi bioactivi studiaţi se consideră complementar cavităţii receptorului, fiind desemnat ca standard. Compuşii seriei se compară, pe rînd, cu standardul. Comparaţia se realizează suprapunînd cele două structuri, numărul atomilor care nu se suprapun reprezentînd MSD. Criteriul de superpoziţie cere ca congruenţele geometrice să se efectueze astfel ca cifra MSD să fie minimă. Utilitatea pentru QSAR a parametrului MSD este limitată deoarece semnificaţia fizică a valorilor MSD este neclară, iar caracterul ad-hoc al criteriului pentru efectuarea superpoziţiilor implică dificultăţi serioase în corelarea ecuaţiilor MSD cu mecanismul interacţiuni efector/ /receptor.

Pe baza metodei MSD s-a elaborat [73—75] un algoritm de optimizare al standardului. Acest algoritm de optimizare, are meritul că îşi propune să discearnă porţiunea din molecula efectorului care interacţionează steric cu receptorul. Această versiune a metodei MSD a fost denumită MTD (abreviere pentru Minimal Topological Difference). S-a demonstrat [76] că dezideratele metodei MTD nu pot fi realizate deoarece algoritmul propus reuşeşte doar ameliorarea coeficientului de corelare al ecuaţiei răspuns biologic vs. MTD, independent de contextul interacţiunilor sterice în sistemele biologice.

O încercare [77], soldată cu rezultate modeste, de ameliorare a metodei MSD, a constat în calculul Monte Carlo al volumelor anvelopelor van der Waals care nu se acoperă la superpoziţia standardului cu efectorul (MCD, în Å³). Algoritmul şi programul de calcul se găsesc în referinţa [79].

Metoda SD* (Moţoc)

Metoda SD* (abreviere de la Steric Difference) păstrează ideea lui Amoore de a compara forma moleculelor efector cu o structură standard. Congruenţele geometrice se efectuează utilizînd criteriul suprapunerii farmacoforilor celor doi biocompuşi comparaţi.

Metoda SD* se bazează [81] pe ipoteza că receptorul biologic poate fi conceput ca o cavitate definită de pereţi izotropi şi relativ rigizi. Forma şi dimensiunea efectorilor este resimţită de receptor prin intermediul a două potenţiale:

i) un potenţial atractiv, datorat formării complexului receptor /efector. Acest potenţial este măsurat de ocupanţa SD_w a cavităţii;

ii) un potenţial repulsiv, similar efectelor sterice din reacţiile chimice. Acest potenţial este măsurat de ocupanţa SD_w^* a pereţilor.

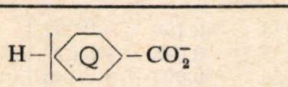
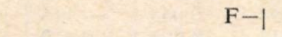
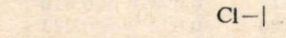
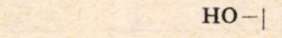
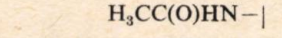
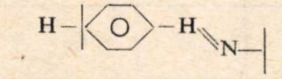
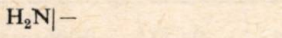
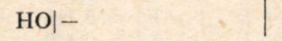
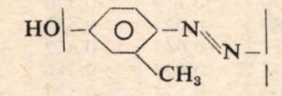
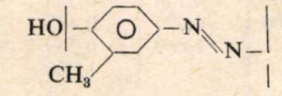
Cele două componente ale parametrului steric $SD^* = (SD_c^*;\ SD_w^*)$ se calculează astfel:

1) se suprapun structurile efectorului considerat şi a standardului ales. Criteriul recomandat este suprapunerea farmacoforilor;

2) se determină atomii 1,2,. . ., p din efector care se suprapun peste standard. Se calculează $SD_c^* = \sum_{j=1}^{p} k_j$. Prin valorile k_j (calculate de către

Tabelul 10

HAPTENE: INTERACȚIUNE BENZOAȚILOR ÎN SISTEMUL ANTI-*p*-(*p'*-AZOFENILAZO) BENZOAT

Nr.	Hapten	K_{rel}	SD_e^*	SD_w^*
1		1,0	9,0	0
2		3,6	9,8	0
3		5,3	10,2	0
4		1,8	10,0	0
5		5,4	10,3	0
6		9,0	10,7	0
7		2,1	10,0	0
8		4,7	10,0	0
9		1,8	11,0	1
10		5,3	11,0	1
11		1,6	12,0	1
12		6,8	13,0	2
13		67	17,0	0
14		70	18,0	0
15		65	18,0	0
16		111	18,0	0
17		81	18,0	1
18		125	18,0	1

a) K_{rel} conform [90].

A u s t e l și colaborării [89]) se ține seama de volumul atomilor j; pentru hidrogen $k=0$; $k=1$; 1,2; 1,3; 1,7 pentru atomii elementelor perioadei a 2-a, a 3-a, a 4-a și, respectiv, a 5-a;

3) se determină atomii 1,2,. . ., q din efector care nu se suprapun peste standard. Se calculează

$$SD_w^* = \sum_{j=1}^{q} k_j;$$

4) se calculează ecuația:

$$RB = a + b \cdot SD_e^* + c \cdot SD_w^*, \quad b > 0, \quad c < 0 \qquad (26)$$

a, b și c calculîndu-se prin metoda celor mai mici pătrate. RB semnifică răspunsul biologic.

Ilustrativ, pentru interacțiunea heptenelor, sistematizate în tabelul 10, în sistemul anti-*p*-(*p'*-azofenilazo) benzoat s-a calculat următoarea ecuație:

$$\log K_{\text{real}} = -1{,}466 + 0{,}192\ SD_e^* - 0{,}150\ SD_w^* \qquad (27)$$

$$\left(r = 0{,}944,\ S = 0{,}247,\ F = 35{,}260,\ r\left(SD_e^*,\ SD_w^*\right) = 0{,}125\right)$$

Ecuația (27) este semnificativă la un nivel >99%, iar parametrii SD_e^* și SD_w^* sînt ortogonali.

Parametrii SD^* au fost calculați utilizînd ca standard partea antigenică a imunogenului. Pentru alte aplicații se pot consulta referințele [82—84].

Metoda Amoore și Allinger

A m o o r e propune [78] ca măsură a similarității formei a două molecule parametrul $\overline{\Delta}$. Acest parametru se calculează astfel: se consideră perechile „top-top", „front-front" și „right-right" de siluete ale celor două molecule ce se compară (siluetă=fotografie a modelului molecular Courtauld). Perechile de siluete se suprapun astfel ca axele principale și centrele de greutate să coincidă. Moleculele studiate se raportează la o moleculă standard. Similaritatea perechilor de siluete se măsoară prin diferența razelor (trasate din 10 în 10°, din centrul de greutate spre periferie) celor două siluete suprapuse. Notînd cu Δ_m valoarea medie a acestei diferențe pentru cele trei perechi de siluete, parametrul $\overline{\Delta}$ se calculează astfel:

$$\overline{\Delta} = 1/(1 + \Delta_m) \qquad (28)$$

În versiunea avansată a metodei, $\overline{\Delta}$ se calculează prin procedura computerizată PAPA [85].

$\overline{\Delta}$ a fost utilizat exclusiv în studiul recunoașterii odoranților de către receptorii olfactivi. Pentru o analiză QSAR a posibilităților oferite de acest parametru se poate consulta ref. [86].

A l l i n g e r propune [87] următoarea versiune a metodei Amoore: anvelopele van der Waals a celor două molecule ce urmează a fi comparate se includ într-un cub C cu latura de 10 Å. Fiecare cub se divide în 10^6 cuburi elementare. Cele două molecule se suprapun astfel ca axele momentelor de inerție să coincidă. Compararea formei celor două molecule se realizează astfel: se determină numărul M al cuburilor elementare ocupate de către anvelopa van der Waals în cele două cuburi C, numărul N al cuburilor elementare ocupate doar în unul din cuburile C și se calculează parametrul A:

$$A = M/(M + N) \qquad (29)$$

Utilizat în QSAR, parametrul A a furnizat rezultate modeste. S-a demonstrat [88] că rezultatele nesatisfăcătoare obținute se datorează structurii parametrului A:

$$A = OV/(MCD + OV) \qquad (30)$$

Posibile intercorelări între parametrii sterici și parametrii de hidrofobicitate și electronici

Decelarea intercolărilor între parametrii sterici, pe de o parte, și parametrii de hidrofobicitate (coeficientul de partiție P, parametrii π sau f, [91]) sau electronici (σ^* sau σ_I, [92]), pe de altă parte, este importantă în LFER sau QSAR deoarece permite evitarea formulării modelelor parametrice compromise datorită multicoliniarității.

Existența intercolării între log P și diverși parametri sterici a fost evidențiată în multe ocazii [93—95]. Recent, Tichy a investigat [100] sistematic această problemă utilizînd analiza factorială. Acest autor conchide că cele mai mari șanse de a fi independente de parametrii de hidrofobicitate le au E_S, ν și B_1. Această concluzie se bazează pe coeficienții de intercorelare sistematizați în tabelele 11 și 12.

Tabelul 11

MATRICEA DE INTERACȚIUNE ÎNTRE PARAMETRII DE HIDROFOBICITATE ȘI PARAMETRII STERICI (SUBSTITUENȚII HIDROFOBI)

	π	f	P	χ	V_M	MR	MW	L	B_4	B_1	E_S	υ
π	1,000	0,946	0,993	0,960	0,973	0,971	0,981	0,960	0,733	−0,194	−0,097	0,078
f		1,000	0,962	0,946	0,988	0,880	0,984	0,899	0,835	−0,048	−0,027	0,014
P			1,000	0,968	0,985	0,972	0,981	0,934	0,726	−0,094	−0,146	0,128
χ				1,000	0,942	0,959	0,955	0,898	0,694	−0,045	−0,116	0,089
V_M					1,000	0,916	0,932	0,924	0,814	−0,090	−0,410	0,068
MR						1,000	0,998	0,900	0,580	−0,092	−0,223	0,199
MW							1,000	0,914	0,608	−0,107	−0,216	0,194
L								1,000	0,757	−0,350	−0,051	0,026
B_4									1,000	−0,267	0,123	−0,134
B_1										1,000	−0,410	0,423
E_S											1,000	−0,996
υ												1,000

Tabelul 12

MATRICEA DE INTERCORELARE ÎNTRE PARAMETRII DE HIDROFOBICITATE ȘI PARAMETRII STERICI (SUBSTITUENȚI HIDROFILI)

	π	f	P	$\varkappa$	V_W	MR	MW	L	B_4	B_1	E_S	υ
π	1,000	0,931	0,585	0,606	0,534	0,514	0,719	0,242	0,162	0,690	−0,346	−0,043
f		1,000	0,308	0,340	0,239	0,211	0,546	0,013	0,186	0,776	−0,146	−0,043
P			1,000	0,978	0,970	0,966	0,809	0,763	0,201	0,153	−0,716	−0,216
$\varkappa$				1,000	0,953	0,954	0,737	0,716	0,090	0,119	−0,570	−0,161
V_W					1,000	0,945	0,750	0,730	0,089	0,024	−0,632	−0,162
MR						1,000	0,735	0,668	0,057	0,037	−0,662	−0,248
MW							1,000	0,675	0,547	0,622	−0,716	−0,277
L								1,000	0,463	0,144	−0,533	−0,240
B_4									1,000	0,625	−0,497	−0,039
B_1										1,000	−0,259	−0,008
E_S											1,000	0,201
υ												1,000

χ desemnează indicele de conectivitate R a n d i c [101] (pentru un articol de sinteză privind indicii topologici se poate consulta ref. 102).

C h a r t o n arată [103] că pentru alchili, între parametrii σ^* (și, implicit σ_1) și ν există o corelare semnificativă. Evidențiind și existența relațiilor $\sigma^* = an_\alpha + bn_\beta + c$, unde n_α și n_β exprimă gradul de ramificare al pozițiilor α și β, acest autor conchide că σ^* măsoară un efect steric. Această concluzie este susținută de analiza statistică efectuată de către E h r e n s o n [104]. S c r e t t a s [105] atrage atenția asupra faptului că concluzia radicală avansată de către Charton nu este susținută în suficientă măsură de argumentele invocate.

Modele parametrice. Considerații generale

Fie Q_i, $i = 1, 2, \ldots, n$, valorile unei observabile măsurate pentru o serie de reacții. Ecuația:

$$\hat{Q}_i = a + \sum_{j=1}^{m} b_j P_{ij} \qquad (31)$$

se numește modelul parametric al observabilei Q. P_{ij} se numesc parametri și codifică numeric cei m factori ce condiționează valorile măsurate ale observabilei Q, a este o constantă generată de metoda de calcul (nu este recomandabilă interpretarea lui a ca fiind valoarea observabilei Q cînd $P_j = 0$, $j = 1, 2, \ldots, m$). b_j exprimă susceptibilitatea lui Q față de factorul j. Pentru un set de valori Q_i, $i = 1,2, \ldots, n$, dat, a și b_j se determină prin metoda celor mai mici pătrate [106—108] impunînd condiția:

$$Q = \sum_{i=1}^{n} (Q_i - \hat{Q}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(Q_i - \left(a + \sum_{j=1}^{m} b_j P_{ij} \right) \right)^2 = \min! \qquad (32)$$

Modelul parametric (32) conține [109] informații implicite, obținute prin procedura de fitare Q vs P_j, și informații latente, conținute în parametrii P_j fitați. Pentru ca informațiile implicite să fie efectiv utilizabile este necesar să fie verificate următoarele condiții:

i) calitatea statistică a modelului (31) este satisfăcătoare. Acuratețea modelului se caracterizează prin coeficientul de corelare (r), abaterea standard (s), statistica F i s c h e r (F) și variația explicată (EV);

ii) toate ipotezele ce stau la baza modelului parametric sînt necesare. Aceasta înseamnă că toți parametrii P_j implicați sînt semnificativi (în acest sens se utilizează statistica Student, t) și ortogonali (metodele disponibile pentru detectarea multicoliniarității sînt sistematizate în ref. [110] și [111]).

În practică, se consideră [112] că multicoliniaritatea este absentă dacă, pentru toți parametrii implicați, coeficienții de intercorelare $r(P_i, P_j) \leqslant 0{,}40$, $i \neq j$.

Modelele parametrice vizează următoarele posibilități de utilizare:

1. Predicția valorilor necunoscute ale observabilei studiate.

2. Estimarea valorilor necunoscute ale parametrilor P.

3. Furnizarea datelor input pentru alte modele parametrice.

Modelele parametrice fiind ușor de manipulat, atît principial, cît și ca metodă de calcul, constituie un instrument util în studiul sistemelor complexe, chimice sau biologice.

Bibliografie

1. MENSCHUTKIN, N. Ann. Chem., **195**, 1879, p. 334.
2. KEHRMANN, F. Chem. Ber., **21**, 1888, p. 3315; **23**, 1890, p. 130; **41**, 1908, p. 4357.
3. KEHRMANN, F. J. Prakt. Chem., NF, **40**, 1889, p. 257; **42**, 1891, p. 134.
4. HALLER, A. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **109**, 1889, p. 112.
5. MEYER, V. Chem. Ber., **27**, 1894, p. 510; **28**, 1895, p. 1254.
6. WHELAND, G. W. Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 1956.
7. KETELAAR, J. A. A., Chemical Constitution, Elsevier Amsterdam, 1953, p. 146.
8. INGOLD, C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell, London, IInd ed., 1969.
9. PAULING, L. Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, p. 249.
10. SLATER, J. C., Phys. Rev., **41**, 1930, p. 3199.
11. HARTREE, D. R., The Calculation of Atomic Structures, Wiley, New York, 1957.
12. CLEMENTI, E.I.B.M. J. Res. Dev. Suppl., **9**, 1965, p. 2.
13. BOYD, R. S, J., Phys, B, **10**, 1977, p. 2283.
14. MORRISON, I. D. Rev. Pure Appl. Chem., **5**, 1955, p. 46.
15. BONDI, A. J., Phys. Chem., **68**, 1964, p., 441.
16. EDWARD J. T. Chem. Ind. (London), 1956, p. 774.
17. KITAIGORODSKII, A. I., Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York, 1961.
18. LUZKII, A. E. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **44**, 1954, p. 513; Russ, J. Phys. Chem., **28**, 1954, p. 204.
19. MOȚOC, I. Arzneimittel Forsch, **31**, 1981, p. 290.
20. SCHREIDER, YU.: The Monte Carlo Method, Pergamon, New York, 1966.
21. HANSCH, C., LEO, A. UNGER, S. H. KIM, K, H., NIKAITANI, D. și LIEN E. J., J. Med. Chem., **16**, 1973, p. 1207.
22. EXNER, O., Collect, Czech. Chem. Comm., **32**, 1967, p. 1.
23. TRAUBE. J., Saml. Chem.—Techn. Vortr., **4**, 1899 p. 255; HOLLAND, H. Acta Chem. Scand., **27**, 1973, p. 2687.
24. QUALE, O. R., Chem. Rev., **53**, 1953, p. 439.
25. CHARTON, M. și CHARTON, B. I., J. Org. Chem., **44**, 1979, p. 2284.
26. MOȚOC, I. DRAGOMIR, O. și VÂLCEANU R. Math. Chem. **11**. 1981, p. 185.
27. UNGER, S. H. și HANSCH, C., Progr. Phys, Org. Chem., **12**, 1976, p. 91.
28. INGOLD, C. K., J. Chem. Soc., **1930**, p. 1032.
29. TAFT, R. W. Steric Effects in Organic Chemistry, NEWMANN, M. S., ed., Wiley, New York, 1956, p. 597.
30. SHORTER, J., Quart, Rev. Chem Soc., **24**, 1970, p. 433.
31. SHORTER, J., Advances in Linear Free Energy Relationship, CHAPMANN N. B. și SHORTER J., eds., Plenum. London, 1972, p. 71—119
32. CARTER, R. E., și MELANDER, L., Adv. Pys, Org. Chem., **10**, 1973, p. 1.
33. HANSCH, C. Accounts Chem. Res., **2**, 1969, p. 232.
34. RITCHIE, C. și SAGER, W. F., Progr, Phys. Org. Chem., **2**, 1964, p. 323.
35. BIENVENUE, A., și DUBOIS, J. E. J. Chim. Phys., 69, 1972, p. 623
36. EIFE, T. H. și MILSTEIN, J. B., Biochemistry, **6**, 1967, p. 2901.
37. BABADJAMIAN, A., CHANON, M., GALLO, R., și METZGER, F. J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 3807.
38. CHARTON, M., J. Amer, Chem. Soc., **91**, 1969, p. 615.
39. KUTTER, E. și HANSCH, C. J. Med. Chem., **12**, 1969, p. 647.
40. MacPHEE, J. A., PANAYE, A. și DUBOIS, J. E.; Tetrahedron, **34**, 1978, p. 3553.
41. MacPHEE, J. A., PANAYE, A. și DUBOIS, J. E. Tetrahedron Lett., **35**, 1978, p. 3293, 3297 **7**, 1979, p. 653.
42. PAVELICH, W. A. și TAFT, R. W. J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p. 4935.
43. CHARTON, M. și CHARTON, B. I. J. Org. Chem., **43**, 1978, p. 2383.
44. HANCOCK, C. K., MEYERS, E. A. și YAGER, B. J., J. Amer. Chem Soc., **83**, 1961, p. 4211.
45. HANCOCK, C. K., YAGER, B. J., FALLS, C. P. și SCHRECK, J. O. J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 1297.
46. YAGER, B. J., HANCOCK, C. K., J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 1174.
47. FUJITO, T., TAKOYAMA, C. și NAKAJIMA, M. J. Org. Chem., **38**, 1973, p. 1623.
48. FUJITA, T., Pure Appl. Chem., **50**, 1978, p. 987.
49. PALM, V. A., Fundamentals of the Quantitative Theory of Organic Reactions, Khimiya, Leningrad, 1967,
50. TALVIC, I. V. și PALM, V. A., Org React. (U.R.S.S.), **2**, 1971, p. 445.
51. UNGER, S. H. și HANSCH, C., J. Med. Chem., **16**, 1973, p. 745.
52. CHARTON, M., Progr. Phys. Org. Chem., **10**, 1973, p. 81.
53. CHARTON M. J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 1552.
54. CHARTON, M. J. Amer Chem. Soc., **97**, 1975, p. 3691.
55. CHARTON, M. J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 3694.
56. CHARTON, M. J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6159.
57. CHARTON, M. J. Amer. Chem. Soc., **41**, 1976, p. 2906.
58. CHARTON, M. J. Org. Chem., **42**, 1977, p. 3531.
59. CHARTON, M. J. Org. Chem., **42**, 1977, p. 3535.
60. CHARTON, M. și CHARTON B. I. J. Org. Chem., **43**, 1978, p. 1161,
61. CHARTON, M. J. Org. Chem., **43**, 1978, p. 3995.
62. VERLOOP, A. Biological Actyvity and Chemical Structure, Elsevier, Amsterdam, 1977.
63. WIPKE, W. T. și GUND, P. J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1974, p. 299,
64. WIPKE, W. T. și GUND, P. J. Amer. Chem. Soc. **98**, 1976, p. 8107
65. MOȚOC, I., Math. Chem. **4**, 1978, p. 113.
66. MOȚOC, I., VANCEA, R. și MUȘCUTARIU, I. Math. Chem. 5. 1979, p. 263.
67. MOȚOC, I. COTAESCU, I. și VANCEA, R., Nouv. J. Chem., (sub tipar).
68. SCHREIDER, YU. A. The Monte Carlo Method, Pergamnon, New York, 1966, ch. 6.
69. VERLOOP, A., HOOGENSTRAATEN, W. și TIPKER, J. Drug Desing Ariens, E. J., Academic New York, 1976, p. 165.
70. FUJITA, T., IWASA, J. și HANSCH, C. J. Amer., Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5175.
71. SIMON, Z, și SZABADAI, Z. Studia Biophys. (Berlin), **39**, 1973, p. 123.
72. SIMON, Z., Angew. Chem. Int, Ed., **13**, 1974, p. 719.
73. SIMON, Z., CHIRIAC, A., MOȚOC, I., HOLBAN, S., CIUBOTARIU, D,. și SZABADAI, Z. Studia Biopys (Berlin), **55**, 1976, p. 217.
74. SIMON, Z., HOLBAN, S., MOȚOC, J. și. alții. Studia Biophys., (Berlin), **59**, 1976, p. 181.
75. SIMON, Z., BĂDILESCU, I. I. și RACOVITAN, T., J. Ther, Biol. **66**, 1977, p. 485.
76. MOȚOC, I. Math, Chem., **5**, 1979, p. 275.
77. MOȚOC, I. HOLBAN, S. VANCEA, R. și SIMON, Z. Studia Biophys, (Berlin), **66**, 1977, p. 75.
78. AMOORE, J. E. Amm. New. York, Acad, Sci., **116**, 1964, p. 457.
79. BALABAN, A. T. CHIRIAC, A., MOȚOC I. și SIMON, Z. „Steric Fit in QSAR", Lecture Notes in Chemistry, **15**. Springer, Berlin, 1980.
80. TESTA, B. și PURCELL, W. P., Eur, J. Med. Chem., **13**, 1978, p. 509.
81. MOȚOC, I. Arzneimittel Forsch. (sub tipar).
82. MOȚOC, I. și VÂLCEANU, R. Eur., J. Med. Chem. (subnutted)
83. MOȚOC, I. CIUBOTARIU, D. și MUSCUTARIU. I. Kexue Tongbao **26**. 1981 p. 361.
84. MOȚOC, I. VÂLCEANU, Math. Chem. **8**, 1980, p, 333.
85. AMOORE, J. E., PALMIERI, G. și WANKE, E. Nature, **216**, 1967, p. 1084.
86. MOȚOC, I. și colab., Can. J. Pharm Sci. **14**, 96, 1979.
87. ALLINGER, N. L. Proc. Int. Congr. Pharmacol, **5**, 1973, p. 5763. MAXWELL, R. A., ed. Karger, Basel, 1973.
88. MOȚOC, I. și MUȘCUTARIU, I. Math, Chem. (sub tipar)
89. AUSTEL, V., KUTTER, E. și KALBFLEISCH, W. Arzneimittel Forsch., **29**, 1979, p. 585.
90. PRESSMAN, D. și GROSSBERG, L., Structural Basis of Antibody Specificity, Benjamin, New York, 1968, p. 58.
91. REKKER, R. F. The Hydrophobic Fragmental Constants, Elsevier Amsterdam, 1977.
92. MOȚOC, I. Structura chimică și activitatea biologică, Facla, Timișoara, 1980.
93. AMIDON, G. L., YOLKOWSKI, S. H. și LEUNG, S. J. Pharm, Sci., **63**, 1974, p. 1858.
94. CRAIG, P. N. J. Med. Chem., **14**, 1971, p. 680.
95. HARRIS, M. J., HIGUCHI, T. și RYTTING, J. H., J. Phys, Chem., **77**, 1973, p. 2694.
96. HERMANN, R. B. J. Phys. Chem. **76**, 1972, p. 2754.
97. AMIDON, G. L. și ANIK, S. T., J. Pharm. Sci., **65**, 1976, p. 801.
98. MURRAY, W. J., HALL, L. H. și KIER, L. B., J. Pharm. Sci., **64**, 1975, p. 1978.
99. KAUFMANN. Int. J. Quant. Chem. QBS, **4**, 1977, p. 375.
100. TICHY, M. Int. J. Quant. Chem., **26**, 1979, p. 509.
101. RANDIC, M. J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6609.
102. BALABAN, A. T. Theor, Chim. Acta, **53**, 1979, p. 355.
103. CHARTON, M. J. Org. Chem., **44**, 1979, p. 903.
104. EHRENSON, S. J. Org. Chem., **44**, 1979, p. 1793.
105. SCRETTAS, C.G. J. Org. Chem., **44**, 1979, p. 3332.
106. DANIEL, C. și WOOD, F. S. Fitting Equations to Data Ed. Wiley, New York, 1971.
107. DUN, O. J. și CLARK, V. A. Applied Statistics: Analysis of Variance and regression, Ed. Willey, New York, 1974.
108. WESELOWSKY, G. D., Multiple Regression and Analysis of Variance, Wiley, New York. 1976.
109. NEWMAN, D. J., Aust, J. Phys., **31**, 1978, p. 489.
110. HOCKING, R. R, Biometrics, **32**, 1, 1976, p. 1.
111. MANSON, R. L., GUNST, R. F. și WEBSTER, J.T.Comm. Statistics, **4**, 1975, p. 277.
112. TOPLISS, J. G. și COSTELLO, R. J. J. Med. Chem. **15**, 1972, p. 1066.

Intrat în redacție: 21.V.1980

ANGELA LUPU
MARIAN TRIFAN

Hidroliza şi saponificarea unor derivaţi cianici

C.Z. 66.095.192: 547.2?5.94.

Lucrarea studiază procesul de hidroliză şi saponificare a nitrilului stearic şi a unei fracţiuni de ciano-acizi C_6—C_{10}, în cataliza bazică, stabilind influenţa temperaturii, a concentraţiei de hidroxid, a timpului de reacţie asupra conversiei.

The hydrolysis and saponification, of stearic nitrile and a fraction of cyan acids C_6—C_{12} in the basic catalysis establishing the influence of temperature, hydroxide concentration and reaction time on the conversion are studied.

В работе изучался процесс гидролиза и омыления стеаринонитрила и одной фракции цианокислот, C_6—C_{12} в щелочном катализе. Установлено влияние температуры, концентрации гидроокиси, продолжительности реакции на конверсию.

Preocuparea pentru studiul procesului de transformare a derivaţilor cianici prin hidroliză, respectiv saponificare în acizii corespunzători, este justificată atît din punctul de vedere al asigurării calităţii apelor deversate în circuitul de canalizare sau recirculare a lor, cît şi din punct de vedere economic, în sensul recuperării lor prin transformare în produse cu valoare de utilizare.

Este cunoscută pe plan mondial cererea crescîndă de noi cantităţi de apă de calitate corespunzătoare consumului casnic sau industrial, datorită ritmurilor ridicate de industrializare a ţărilor în curs de dezvoltare şi chiar a celor avansate. Astfel chiar pentru S.U.A. în 1980 a apărut un deficit de apă evaluat în 1980 la 230 000 m^3/zi [1]. Problema este de actualitate şi pentru ţara noastră, datorită caracterului variabil al debitelor, determinat de factorii meteorologici, dar mai ales, de ritmul rapid de dezvoltare. De aceea, soluţia raţională pentru echilibrarea balanţei necesar — rezerve de apă o constituie epurarea apelor reziduale pînă la realizarea unei calităţi corespunzătoare refolosirii lor în circuitele industriale.

Necesitatea epurării apelor ce conţin nitrili alifatici este justificată şi datorită caracterului toxic al acestora pentru microorganismele din apă, la concentraţii mai mari de 10 mg/l [2]. Limitele admisibile pentru nitrilii acrilic, acetic, metacrilic sînt relativ mai mici, ceea ce impune o hidroliză şi o neutralizare a lor, sau tratarea apelor ce conţin aceste substanţe prin metode fotochimice sau cu ajutorul culturilor de microorganisme special adaptate [3].

Aceleaşi considerente justifică şi hidroliza, respectiv saponificarea unor acizi-nitrili în cazul apariţiei în apele reziduale sau cu scopul de transformare în acizi dicarboxilici utilizabili în diferite sinteze organice [4].

În reacţia de hidroliză a nitrililor la acizi se consideră că vitezele de hidroliză sînt influenţate atît de structura radicalului R, cît şi de configuraţiile moleculelor [5, 6]. Nitrilii alifatici primari sînt mai uşor hidrolizabili decît cei secundari sau terţiari. Nitrilii aromatici sînt mai stabili decît cei alifatici, datorită efectului+E. (conjugare Π. Π) respectiv efectului — I al grupei cian şi caracterului respingător al radicalului alchil.

Condiţiile de reacţie, temperatură, concentraţiile reactanţilor, presiunea, concentraţia catalizatorului, eliminarea amoniacului rezultat influenţează atît echilibrul chimic, cît şi vitezele de reacţie.

Hidroliza derivaţilor cianici poate fi realizată în cataliză acidă (H_2SO_4, HCl în concentraţii variabile), ceea ce se practică în special pentru nitrilii inferiori (mai mici de C_{10}), sau în cataliză bazică, recomandată pentru nitrilii medii şi superiori (mai mari de C_{10}), precum şi în cataliză eterogenă.

Vitezele de reacţie cresc proporţional şi continuu cu concentraţia catalizatorilor [7, 8]. Dacă se trasează curba concentraţiei amidei formate intermediar, aceasta prezintă un maximum, după care scade.

Pentru lămurirea mecanismului hidrolizei nitrililor în mediu alcalin, precum şi pentru cunoaşterea cineticii reacţiilor consecutive Angelescu şi Zăvoianu [9] au studiat comparativ hidroliza unui nitril la acid şi a amidei corespunzătoare, care a fost preparată separat pe altă cale. Viteza de hidroliză a fost urmărită prin dozarea amoniacului degajat la anumite intervale de timp. Hidroliza s-a făcut într-o eprubetă cu gît lung, prevăzută cu dop cu şlif, ce comunică într-o parte cu un tub în formă de U, umplut cu

Dr. ing. ANGELA LUPU şi dr. ing. MARIAN TRIFAN, Institutul politehnic, Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică.

calce sodată, iar în cealaltă parte, printr-un refrigerent ascendent şi un tub de sticlă, cu un balon cu şlif, în care se găseşte o cantitate măsurată de acid sulfuric 0,1 N. Cu ajutorul unei trompe de apă se trece prin întreaga instalaţie un curent de aer uscat, care antrenează amoniacul degajat.

Cercetări asemănătoare au făcut şi Rabinovitch şi Winkler [10], care au dovedit că constanta de viteză scade cu masa moleculară a nitrilului, la două temperaturi studiate (99 şi 117°C).

S-a observat că între valorile constantelor de viteză a reacţiei de hidroliză alcalină a nitrililor, cu sau fără dublă legătură, există o deosebire netă: nitrilii cu dublă legătură prezintă constante de viteză cu mult mai mari decît nitrilii saturaţi corespunzători.

În funcţie de concentraţia catalizatorului, viteza reacţiei de hidroliză este:

$$V = \frac{dC_{RCN}}{dt} = k\, C_{RCN} \cdot C_{NaOH}$$

k fiind constanta vitezei de reacţie.

Deoarece concentraţia alcaliilor este constantă, viteza de hidroliză este determinată numai de concentraţia nitrilului luat în consideraţie, adică reacţia este de ordinul I.

Micşorarea vitezei de hidroliză cu alcalii se explică prin mărirea corespunzătoare a energiei de activare, calculată pentru unii nitrili de Linetki şi Guseinov [11], la diferite temperaturi.

Lucrarea şi-a propus ca scop precizarea unor aspecte legate de posibilitatea de transformare a nitrilului stearic în acidul stearic şi a amestecurilor de cianacizi C_6-C_{12} în acizii dicarboxilici corespunzători, în diferite condiţii de presiune—temperatură şi raport nitril—apă—hidroxid.

Partea experimentală

Reacţiile s-au realizat într-o autoclavă de 250 ml, din oţel inoxidabil, încălzită electric şi prevăzută cu manometru, termometru, ştuţ de evacuare şi agitator electromagnetic.

Modul de lucru a fost în principiu următorul: autoclava de reacţie se încarcă cu cantităţile de nitrili, respectiv cianacizi, apă şi catalizator ZnO sau NaOH, la diferite concentraţii, după care se închide, se încălzeşte şi se porneşte agitarea (care s-a menţinut constantă la toate experimentele). S-au menţinut temperaturile şi presiunile programate prin scopurile urmărite de cercetare.

Cinetica lor s-a urmărit prin dozarea acizilor rezultaţi, titrimetric sau cromatografic.

A. *Hidroliza şi saponificarea nitrilului stearic*

S-a folosit nitrilul stearic sintetizat anterior, cu următoarele caracteristici: masă moleculară: 263; greutate specifică: 0,849 g/cm^3, punct de topire: 69,6°C; indice de refracţie: $n_D^{70} = 1{,}431$; indice de aciditate: $I_a = 0{,}08$ mg KOH/g.

Pentru hidroliza nitrilului stearic s-a folosit o cantitate de catalizator de 1—10% din cantitatea stoichiometrică necesară (pentru saponificare completă) şi apă în exces de 5 ori cantitatea necesară hidrolize complete. Saponificarea s-a efectuat cu concentraţi mai mari de NaOH.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt prezentate principalele reţete adaptate, condiţiile de lucru, temperatură, presiune, concentraţii de ZnO sau NaOH.

— Folosind ZnO 1% şi, respectiv, 10% se obţin conversii mici, 1,44 şi respectiv 2,50%, în timp ce folosind NaOH, la aceleaşi concentraţii, temperaturi şi presiuni, conversiile cresc de la 1,73 la 24,2%, ceea ce seexplică prin bazicitatea crescută a NaOH.

— Timpul de reacţie influenţează pozitiv, adică la o creştere de la 3 la 5 ore, (pentru aceeaşi concentraţie de catalizator şi aceleaşi condiţii de reacţie), se observă creşteri importante ale conversiilor, paralel cu creşterea concentraţiei de catalizator, astfel încît la 10% NaOH, faţă de stoichiometric (poz. 9, tabelul 1), conversia se dublează la un timp de reacţie de la 3 la 5 ore.

Totuşi, nici cele 5 ore de reacţie nu sînt suficiente pentru obţinerea unor conversii comparabile, ceea ce ar necesita o prelungire a timpului de hidroliză.

Pentru a se evita acest lucru, s-a propus o creştere a concentraţiei de NaOH, trecîndu-se astfel în stadiul de saponificare. S-a variat concentraţia de NaOH faţă de cea stoichiometrică de la 13,3 pînă la 200%. Timpii de reacţie s-au menţinut, adică tot 3 şi, respectiv, 5 ore. Temperaturile de reacţie au fost 130, 150 şi, respectiv, 180°C,

Cantiatea de apă, de asemenea, s-a menţinut în exces faţă de cea stoichiometric necesară. Şi toate acestea pentru a se preciza influenţa condiţiilor de reacţie asupra conversiilor şi pentru a se obţine o conversie de transformare cît mai mare. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2.

Din analiza rezultatelor rezultă următoarele:

— creşterea conversiei este proporţională cu concentraţia de NaOH, astfel încît în condiţii de saponificare cu exces de 100% NaOH conversia atinge valoarea de 96,5%, faţă de 91% corespunzător cantităţii stoichiometrice de NaOH (poz. 15 şi 14). Uneori se preferă lucrul în condiţii de stoechiometrie şi creşterea timpului de reacţie;

— temperatura şi, respectiv, presiunea favorizează, de asemenea, obţinerea conversiilor de saponificare

Tabelul 1

HIDROLIZA ALCALINĂ A NITRILULUI STEARIC

Nr. crt.	Catalizator	Conc., %	$\frac{M_{H_2O}}{M_{RCN}}$	Timp de reacţie, h	Temperatură, °C	Presiune, atm	Conversie, %
1	—	—	5:1	5	180	10	1,38
2	ZnO	1	5:1	5	180	10	1,44
3	ZnO	10	5:1	5	180	10	2,70
4	NaOH	1	5:1	3	180	10	1,64
5	NaOH	1	5:1	5	180	10	1,73
6	NaOH	5	5:1	3	180	10	5,84
7	NaOH	5	5:1	5	180	10	8,15
8	NaOH	10	5:1	3	180	10	11,9
9	NaOH	10	5:1	5	180	10	24,2

Tabelul 2

SAPONIFICAREA NITRILULUI STEARIC

Nr. crt.	Catalizator NaOH conc. %	$\frac{M_{H_2O}}{M_{RCN}}$	Timp de reacție, h	Temperatură, °C	Presiune, atm.	Conversie, %
1	13,3	5:1	5	180	10	37,8
2	33,25	5:1	1	180	10	36,8
3	33,25	5:1	3	180	10	47
4	33,25	5:1	5	180	10	57,5
5	66,25	5:1	3	130	3	26,4
6	66,25	5:1	5	130	3	35
7	66,25	5:1	3	150	5	44,2
8	66,25	5:1	5	150	5	55,8
9	66,25	5:1	1	180	10	44,5
10	66,25	5:1	3	180	10	66,1
11	66,25	5:1	5	180	10	71,2
12	100	5:1	1	180	10	52
13	100	5:1	3	180	10	76,3
14	100	5:1	5	180	10	91
15	200	5:1	5	180	10	96,5

mari. O creștere de 20°C, pentru aceeași concentrație de NaOH și același timp de reacție (experimentul 6 și 8; 5 și 7), determină o creștere a conversiei cu circa 50%, față de valoarea inițială;

— timpul de reacție favorizează, de asemenea, pozitiv conversia, pentru aceleași concentrații de NaOH și aceeași temperatură (experimentul 2—5; 5—6; 7—8; 9—11; 12—14);

— dacă s-ar trasa curbele ce redau variația conversiilor în funcție de timpul de reacție, respectiv de temperatură, concentrație, corespunzător tabelelor 1 și 3, s-ar constata că toate au aluri ascendente, cu tendință de atingere a unor paliere la care variațiile $\Delta\tau$; Δt; ΔC au influențe ce scad cu valorile absolute ale acestora.

După 5 ore de hidroliză cu 10% NaOH din cantitatea stoichiometrică necesară hidrolizei, se obține o conversie de 24,2%, în timp ce după 3 ore se obține o conversie de numai 11,9%.

Randamentul hidrolizei este mic după perioade de reacție acceptabile (5 ore), observîndu-se o accelerare

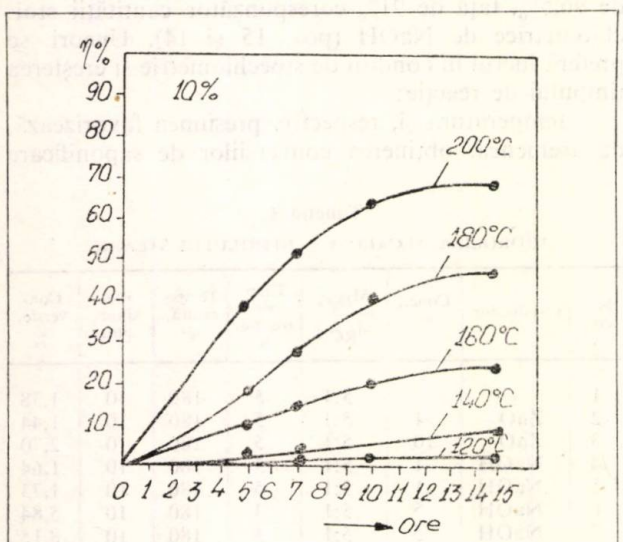


Fig. 1. Variația randamentului de hidroliză în funcție de timp, la concentrații ale catalizatorului de 10%.

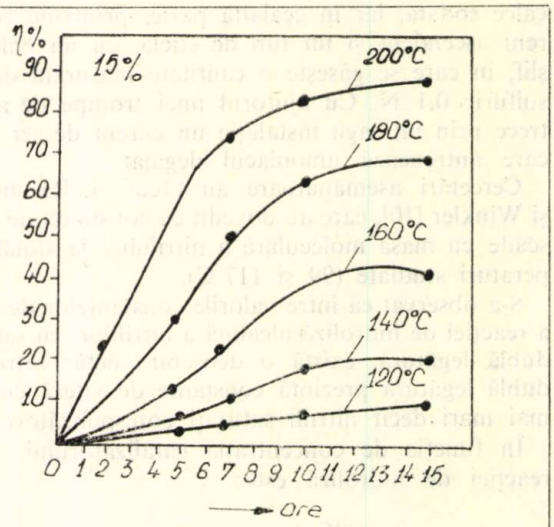


Fig. 2. Variația randamentului în funcție de timp, la concentrații ale catalizatorului de 15%.

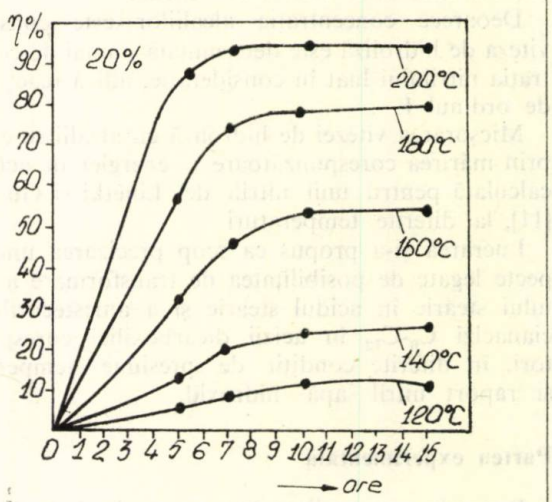


Fig. 3. Variația randamentului în funcție de timp, la concentrații ale catalizatorului de 20%.

a reacției cu creșterea cantității de NaOH din sistem, fiind favorizată reacția de saponificare.

Folosind 2 și 5% NaOH față de nitril (respectiv 13,3 și 33,3% din cantitatea stoichiometrică necesară), conversia este de 37,8 și 57,5%.

La saponificarea nitrilului stearic în condiții de presiune și temperatură s-a folosit drept catalizator NaOH în concentrații de 2—30% din cantitatea de nitril din sistem.

Pentru aflarea condițiilor de lucru necesare obținerii unei conversii ridicate la saponificarea nitrilului stearic, reacția a fost condusă la timpi de reacție, temperaturi și presiuni diferite (tabelul 3). Cantitatea de apă este de 5 ori cantitatea stoichiometrică necesară (—3,40 g).

B. *Hidroliza amestecurilor de cianacizi*

Amestecurile de cianacizi cu 6—12 atomi de carbon în moleculă provin de la instalațiile de oxidare a unor nitrili alifatici. Hidroliza acestor amestecuri s-a făcut în aparatura descrisă anterior. S-a lucrat la tempera-

Tabelul 3

SAPONIFICAREA NITRILULUI STEARIC

Nr. crt.	Cantitate nitril, g	Catalizator g	Catalizator %	Timp de reacție, h	Temperatură, °C	Presiune atm.	Indice de aciditate, mg KOH/g	Conversie, %
1	10	0,2	2	5	180	10	74,5	37,8
2	10	0,5	5	1	180	10	72,3	36,8
3	10	0,5	5	3	180	10	95	47
4	10	0,5	5	5	180	10	113,7	57,5
5	10	1	10	3	130	3	52	26,4
6	10	1	10	5	130	3	67	35
7	10	1	10	3	150	5	87	44,2
8	10	1	10	5	150	5	110	55,8
9	10	1	10	1	180	10	87,8	44,5
10	10	1	10	3	180	10	130	66,1
11	10	1	10	5	180	10	140	71,2
12	10	1,5	15	1	180	10	102	52
13	10	1,5	15	3	180	10	150	76,3
14	10	1,5	15	5	180	10	180	91
15	10	3,0	30	5	180	10	194	96,5

turi de 120, 140, 160, 180 și 200°C și la concentrații ale catalizatorului NaOH de 10, 15 și 20%. Timpul de reacție a fost de 300, 420, 600 și 900 min, iar presiunea de 2, 4, 6, 10 și 16 at.

Rezultate și discuții

Pe baza datelor obținute s-au trasat curbele din figurile 1—6. Din figura 1 se constată că la concentrația catalizatorului de 10%, hidroliza la 120°C se produce în proporție foarte scăzută; mărind temperatura, se realizează o îmbunătățire a randamentelor de hidroliză, ajungînd pînă la 69%. Odată cu creșterea concentrației catalizatorului la 15% (fig. 2) se constată că la 120°C hidroliza se realizează tot lent și randamentul este mic; randamentele sînt mai ridicate atunci cînd concentrația catalizatorului este de 15%, față de 10%.

Randamentele cele mai bune s-au obținut cînd s-a lucrat cu 20% concentrație de catalizator și la temperaturi de 200°C (fig. 3); în acest caz randamentele au ajuns în jur de 95%.

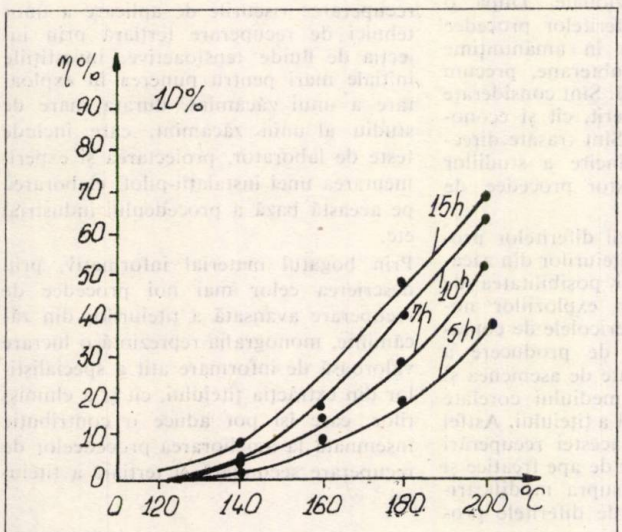


Fig. 4. Variația randamentului de hidroliză cu temperatura, la concentrații ale catalizatorului de 10%.

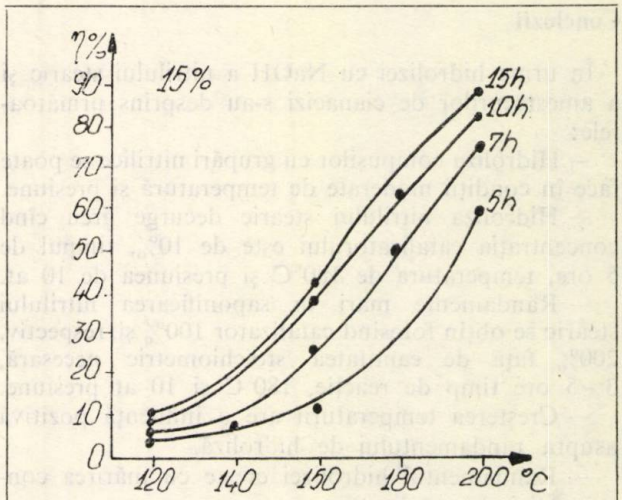


Fig. 5. Variația randamentului cu temperatura, la concentrații ale catalizatorului de 15%.

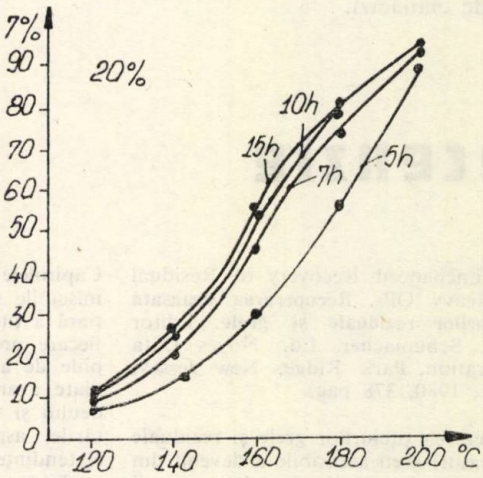


Fig. 6. Variația randamentului cu temperatura, la concentrații ale catalizatorului de 20%.

Referitor la timpul de hidroliză, se poate spune că pentru concentrații mici ale catalizatorului (fig. 4) și pentru temperaturile de la începutul intervalului de hidroliză, randamentele hidrolizei sînt cu atît mai slabe, cu cît timpul de reacție este mic. Odată cu creșterea timpului de reacție se realizează, pe de o parte, o creștere a randamentului și, pe de altă parte, o diferență mai mică între randamentele din intervalele 10—15 ore (fig. 4 și 5). Pentru concentrația catalizatorului de 20%, randamentul hidrolizei după 7 ore nu este mult diferit de cel obținut după circa 15 ore (fig. 6). Se mai observă că randamente în hidroliză aproape egale se obțin, de exemplu, la concentrații ale catalizatorului de 15% și 15 ore de hidroliză și la concentrații ale catalizatorilor de 20% și 5 ore de hidroliză: acest fapt dă posibilitatea să se opteze pentru acele condiții tehnologice care permit realizarea unui proces economic.

Concluzii

În urma hidrolizei cu NaOH a nitrilului stearic şi a amestecurilor de cianacizi s-au desprins următoarele:

— Hidroliza compuşilor cu grupări nitrilice se poate face în condiţii moderate de temperatură şi presiune.

— Hidroliza nitrilului stearic decurge greu cînd concentraţia catalizatorului este de 10%, timpul de 5 ore, temperatura de 180°C şi presiunea de 10 at.

— Randamente mari în saponificarea nitrilului stearic se obţin folosind catalizator 100% şi, respectiv, 200% faţă de cantitatea stoichiometric necesară, 3—5 ore timp de reacţie, 180°C şi 10 at presiune.

— Creşterea temperaturii are o influenţă pozitivă asupra randamentului de hidroliză.

— Randamentul hidrolizei creşte cu mărirea concentraţiei de catalizator.

— Timpul de hidroliză influenţează randamentul hidrolizei foarte puţin după 10 ore, în cazul amestecurilor de cianacizi.

— Pentru valorificarea reziduurilor de la compuşii cu grupări —CN se poate aplica metoda de saponificare alcalină în soluţie apoasă; se obţin randamente ridicate de peste 90% în acizi transformaţi, cînd temperatura este mai mare de 180°C, presiunea de 10 at şi concentraţia catalizatorului de 15%.

Bibliografie

1. KOZLOW, C.R., Water Sewage Works, S.U.A., **116**, nr. 5, 1969, p. I w/6-T w/7.
2. LUPU, A., VAICUM, L. Rev. Chim **25**, nr. 5, 1974, p. 371.
3. VAICUM L., Biodegradabilitatea detergenţilor, Ed. Academiei R.S.R., 1972.
4. LUDZACK, F. J. SCHAFFER, R. B., BLOOMHUFF, R. N. şi ETTINGER, M. B., Sewage and Ind. Wastes, **31**, 1959, p. 33.
5. KAPLAN, W., Brevet S.U.A. 2 444 828, 1974; C.A. 7314, 1948.
6. RALSTON, A.W., POOL, W.O. HARWOOD, H.J., Brevet S.U.A. 2061314, 1936.
7. HISAHIRO, KITO., SHUM OZUKA., J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect., 59, 1956, p. 1047.
8. NAUMENCO, P. O., HASKIN, B. A., Maskab. Jirov. Prom. 24.X.1958, p. 13—15
9. ANGELESCU, E., ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. **7**, nr. 2, 1963, p 655
10. RABINOVITCH, B. S., WINKLER, C. A., Can. J. Research, **20** B, 1942, p. 121, 185
11. LINETKI, V. A., GUSEINOV, A. G., Him. Promîşlenosti, **45** nr. 4, 1969

Intrat în redacţie: 11. XII. 1980

* * *

recenzie

* * * Enchanced Recovery of Residual and Heavy Oils. **Recuperarea avansată a ţiţeiurilor reziduale şi grele.** Editor M. M. Schumacher, Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1980, 378 pag.

Recuperarea ţiţeiurilor grele şi reziduale din straturi greu accesibile a devenit din ce în ce mai actuală, datorită creşterii continue a preţului ţiţeiului pe piaţa mondială. Pentru mărirea producţiei de energie trebuie să se aplice în practică noi procedee de extracţie, care au constituit obiectul primei ediţii a acestei lucrări, apărute în 1978: „Recuperarea avansată a ţiţeiului prin metode secundare şi terţiare". Această monografie, îmbunătăţită, prezintă realizările recente din domeniul extracţiei ţiţeiului, subliniindu-se în special metodele de recuperare a ţiţeiurilor cu vîscozitate ridicată. Sînt discutate diferite metode posibile de recuperare avansată a ţiţeiurilor prin minerit, precum şi sursele disponibile de obţinere a bioxidului de carbon, necesar recuperării secundare. De asemenea sînt prezentate studii ale proceselor de recuperare secundară şi terţiară a ţiţeiurilor reziduale, luîndu-se în considerare şi aspecte privind protecţia mediului înconjurător. În primele două capitole ale monografiei este definită noţiunea de recuperare avansată a ţiţeiului, evidenţiindu-se ponderea realizării acestei recuperări prin procedee de extracţie primară şi secundară. Astfel sînt arătate punerea în exploatare a unui zăcămînt, modul de menţinere a presiunii zăcămîntului şi recuperarea secundară a ţiţeiului prin injecţia de apă şi de gaze nemiscibile.

Capitolele următoare tratează procedeele miscibile şi termice de recuperare terţiară a ţiţeiurilor din zăcăminte. Pentru fiecare procedeu sînt prezentate principiile de aplicare în practică, sînt subliniate avantajele şi dezavantajele procedeului şi sînt luate în considerare limitările, aspectele economice de aplicare şi tendinţele moderne ale acestuia. Sînt analizate aspecte ale injecţiei diferitelor fluide: hidrocarburi, gaze, apă cu polimeri, lichide alcaline etc. De asemenea slnt prezentate diferitele procedee termice: injecţia de abur, combustia subterană etc.

În continuare este descrisă aplicarea procedeelor de minerit pentru recuperarea ţiţeiurilor grele şi reziduale. După o scurtă enumerare a diferitelor procedee posibile sînt analizate în amănunţime metodele de minerit subterane, precum şi mineritul de suprafaţă. Sînt considerate atît tehnologiile de minerit, cît şi economicitatea aplicării lor. Sînt trasate direcţiile principale de adîncire a studiilor privind aplicarea acestor procedee de minerit în viitor.

În încheierea prezentării diferitelor procedee de recuperare a ţiţeiurilor din zăcăminte este analizată şi posibilitatea de recuperare cu ajutorul exploziilor nucleare, subliniindu-se pericolele de contaminare radioactivă şi de producere a cutremurelor. Sînt tratate de asemenea şi aspecte ale protecţiei mediului corelate cu recuperarea avansată a ţiţeiului. Astfel sînt analizate efectele acestei recuperări asupra calităţii pînzelor de ape freatice şi a aerului. Se insistă asupra modificărilor mediului, produse de diferitele procedee de minerit.

În continuarea monografiei sînt prezentate exemple concrete de aplicare a diferitelor procedee de recuperare înaintată a ţiţeiului din zăcăminte. Astfel sînt analizate recuperarea ţiţeiurilor grele din California prin stimulare cu solvenţi şi prin aplicarea unui procedeu cu fluide polimerice elaborat de Centrul de cercetări energetice din San Francisco, recuperarea termică a ţiţeiurilor grele din Missouri şi Kansas şi aplicarea diferitelor procedee cu solvenţi şi cu explozivi în diferite zăcăminte din S.U.A.

Lucrarea se încheie cu un capitol destinat tendinţelor de viitor în recuperarea avansată a ţiţeiurilor, în care se analizează limitările diferitelor procedee de recuperare: riscurile de aplicare a unor tehnici de recuperare terţiară prin injecţia de fluide tensioactive, investiţiile iniţiale mari pentru punerea în exploatare a unui zăcămînt, durata mare de studiu al unui zăcămînt, care include teste de laborator, proiectarea şi experimentarea unei instalaţii-pilot, elaborarea pe această bază a procedeului industrial etc.

Prin bogatul material informativ, prin descrierea celor mai noi procedee de recuperare avansată a ţiţeiurilor din zăcăminte, monografia reprezintă o lucrare valoroasă de informare atît a specialiştilor din extracţia ţiţeiului, cît şi a chimiştilor, care îşi pot aduce o contribuţie însemnată la ameliorarea procedeelor de recuperare secundară şi terţiară a ţiţeiului.

I. BURICATU

CAMELIA GEORGETA CĂLIN
LIVIU MIHAIL BĂLOIU
PETRUȚA SÂRBU

Derivați α-monohalogenați ai diclorurilor acizilor dicarboxilici. Sinteze și utilizări

C.Z. 547.476.5

În lucrare se prezintă sinteza unor compuși de tip diamide, pornind de la diclorura alfahalogenată a acidului glutaric. Acești compuși, care prezintă proprietăți tensioactive, oferă o cale de valorificare superioară a amestecului de acizi adipic, glutaric și succinic, care apare ca subprodus în tehnologia acidului adipic.

The paper presents the synthesis of some compounds of diamide type obtained from the alpha-halogenated dichloride of the glutaric acid. The new compounds show tenside properties. They can be synthetized from the mixture of adipic, glutaric and succinic acids which appears as a subproduct in the adipic acid technology.

В работе описывается синтез некоторых соединений типа диамидов, исходя из альфагалогенированного дихлорида глутаровой кислоты. Эти соединения, обладающие поверхностно активными свойствами являются одним из возможных путей эффективного использования смеси адипиновой, глутаровой и янтарной кислот, образующихся как боковой продукт в технологии адипиновой кислоты.

Derivații α-monohalogenați ai diclorurilor acizilor dicarboxilici cu formula generală:

$$ClOCH-(CH_2)_{n-1}-COCl$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad Br(Cl)$$

în care $n = 2, 3, 4$ sînt intermediari care duc la o nouă categorie de compuși tensioactivi cationici, conform schemei alăturate.

Materiile prime necesare pentru sinteza acestor substanțe se pot procura relativ ușor; pot fi utilizați acizi dicarboxilici de sine stătători sau un amestec A.G.S. (adipic + glutaric + succinic).

În acest caz procedeul este deosebit de eficient prin prisma utilizării reziduurilor rezultate de la fabricarea acidului adipic.

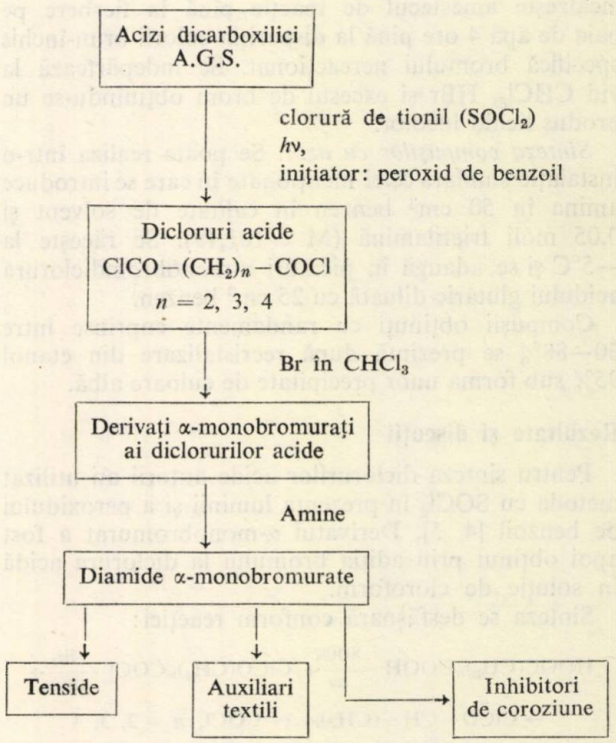
Procedeul studiat reprezintă o cale de valorificare superioară a A.G.S.

Metoda frecvent utilizată de către unii autori [1, 2] pentru α-bromurarea acizilor dicarboxilici constă în adiția bromului la un amestec de acid și fosfor roșu sau halogenură de fosfor.

În locul acizilor liberi se pot utiliza esterii, anhidridele acizilor dicarboxilici corespunzători sau diclorurile acestora — ca în cazul de față.

Metoda poate fi aplicată cu bune rezultate și în cazul acizilor cu greutate moleculară mare.

Chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN dr. chim. LIVIU MIHAIL BĂLOIU și ing. PETRUȚA SÂRBU, Academia de studii economice — București. Catedra de tehnologie.



De reținut faptul că atunci cînd se folosesc cantități mari de fosfor și brom, reacția poate fi puternic exotermă.

Condițiile de reacție și proprietățile fizico-chimice ale produselor utilizate [3] sînt consemnate în tabelul 1.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE α-MONOHALOGEN-DICLORANHIDRIDELOR REZULTATE DE LA ACIZII DICARBOXILICI ȘI CONDIȚII DE REACȚIE

$$ClOC-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_{n-1}-COCl$$

Nr.	X	n	Raport molar	Timp de reacție, h	Randament, %	d_4^{20}	n_D^{20}
1	Br	3	1 : 2	2	98,5	1,8070	1,5391
2	Br	4	1 : 2	3	98,5	1,7061	1,5334
3	Cl	4	1 : 2	3	98,0	1,3567	1,4830
4	Br	5	1 : 3	4	98,0	1,3901	1,5323
5	Br	7	1 : 3	5	97,0	1,4954	1,5205
6	Cl	7	1 : 3	5	97,0	1,2239	1,4747
7	Br	8	1 : 4	6	95,0	1,4500	1,5144

Partea experimentală

Pentru compararea vitezelor de reacție și a purității produselor obținute sintezele s-au efectuat cu acizi dicarboxilici puri (MERCK), bruți recuperați și purificați din instalația de acid adipic, cît și cu amestecuri de acid glutaric, succinic și adipic (A.G.S.).

Sinteza α-monobromdiclorurii acidului glutaric. Într-un balon de sinteză cu patru gîturi prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru, pîlnie de picurare și agitare mecanică se introduc 60 cm³ cloroform și 60 g diclorura acidului glutaric. Pentru inițierea reacției se încălzește soluția de diclorură acidă în cloroform pe baia de apă la 60°C, după care din pîlnia de picurare cu vîrful imersat în masa de reacție se adaugă treptat timp de 4 ore 27 g brom dizolvat în 25 cm³ cloroform. După acest timp se încălzește amestecul de reacție pînă la fierbere pe baia de apă 4 ore pînă la dispariția culorii brun-închis specifică bromului nereacționat. Se îndepărtează la vid $CHCl_3$, HBr și excesul de brom obținîndu-se un produs lichid incolor.

Sinteza compușilor cu azot. Se poate realiza într-o instalație similară celei menționate în care se introduce amina în 50 cm³ benzen în calitate de solvent și 0,05 moli trietilamină (M = 101,19). Se răcește la −5°C și se adaugă în picături α-monobromdiclorura acidului glutaric diluată cu 25 cm³ benzen.

Compușii obținuți cu randamente cuprinse între 30—88% se prezintă după recristalizare din etanol 95% sub forma unor precipitate de culoare albă.

Rezultate și discuții

Pentru sinteza diclorurilor acide autorii au utilizat metoda cu $SOCl_2$ în prezența luminii și a peroxidului de benzoil [4, 5]. Derivatul α-monobromurat a fost apoi obținut prin adiția bromului la diclorura acidă în soluție de cloroform.

Sinteza se desfășoară conform reacției:

$$HOOC(CH_2)_nCOOH \xrightarrow[h\nu]{SOCl_2} ClCO(CH_2)_nCOCl \xrightarrow[CHCl_3]{Br_2}$$

$$\rightarrow ClCO-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_{n-1}-COCl,\ n = 2, 3, 4$$

menținîndu-se condiții de reacție care să satisfacă obținerea unor randamente maxime.

Întrucît prin halogenarea acizilor există posibilitatea de apariție a reacțiilor secundare, este necesar să

Tabelul 2

DERIVAȚI CU AZOT AI α-MONODICLORURII ACIDULUI GLUTARIC

Nr. crt.	Materii prime: Compuși α-bromurați	Materii prime: Amine	Raport molar	Produsul format	%
1	$ClCO-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2-COCl$	1. $C_{12}H_{25}NH_2$	1 : 2	$H_{25}C_{12}NHCOCH-(CH_2)_2-CONHC_{12}H_{25}$ (Br)	85
		2. $H_2NCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	1 : 2	$H_5C_2N(CH_2)_3NHCOCH-(CH_2)_2-CONH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ (Br; H_5C_2)	30
		3. $C_{17}H_{35}NH-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	1 : 2	$H_{35}C_{17}N-COCH(CH_2)_2-CON-C_{17}H_{35}$ (Br; $(CH_2)_3-N(CH_3)_2$; CH_3-N-CH_3)	88

se menţină pe cît posibil o concentraţie cît mai mare a produsului intermediar, respectiv a diclorurilor acizilor corespunzători şi o concentraţie cît mai mică a agentului de halogenare; de exemplu, la bromurare, adăugarea bromului se efectuează pe porţiuni şi numai după dispariţia coloraţiei de la porţiunea anterioară. Metoda este foarte simplă, uşor de realizat, randamentul este practic stoichiometric, fără a fi necesară purificarea produsului prin distilare; este suficient doar să se îndepărteze pe baia de apă excesul de SO_2 şi HCl la trompa de vid, ceea ce este posibil întrucît $SOCl_2$ formează cu $CHCl_3$ un azeotrop cu temperatură mică de fierbere.

Derivatul α-mono-bromurat al diclorurii acidului glutaric sintetizat cu un randament de 84% a fost identificat şi caracterizat prin determinarea $n_D^{20} = 1{,}4815$ şi prin spectrul IR. Principalele vibraţii caracteristice în IR ale compusului (1795 cm^{-1} — $\nu_{C=O}$; 850 cm^{-1} — ν_{C-Cl}; 560 cm^{-1} — ν_{C-Br}, atenuarea benzii 1410 — δ_{CH_2}) confirmă structura atribuită.

Avînd în vedere reactivitatea compuşilor α-monohalogenaţi ai diclorurilor acide, în condiţiile de laborator au fost sintetizaţi o serie de derivaţi cu azot ai α-mono-brom-diclorurii acidului glutaric cu amine grase care prezintă proprietăţi tensioactive şi care corespund formulei generale:

$$R-(CH_2)_n-NH-CO-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_{n-1}-CO-NH(CH_2)_n-R$$

În tabelul 2 sînt prezentaţi derivaţii cu azot ai α-monobromdiclorurii acidului glutaric sintetizaţi. Structura tensidelor respective este confirmată prin analiza elementară şi spectroscopie în IR.

Concluzii

S-a sintetizat derivatul bromurat al diclorurii acidului glutaric, cît şi derivaţi ai acestuia cu amine grase ca o primă etapă în scopul valorificării superioare a A.G.S., a lărgirii domeniului de aplicare al acestora, individuali şi în amestec.

Din datele experimentale şi analitice rezultă că atît A.G.S. individuali, cît şi în amestec—brut—fracţiuni rezultate la fabricarea acidului adipic, se pot valorifica prin procedeul propus obţinîndu-se tenside cationice cu utilizări în domeniul industriei textile, cît şi în alte domenii ale economiei ca, de exemplu, inhibitori de coroziune etc.

Bibliografie

1. SCHWENK, E., POPA, D. J. Amer. Chem. Soc. 70, 1948, p. 3626
2. INGOLD, J. Amer. Chem. Soc. 119, 1921, p. 316
3. JEREDIN, In., L. IVANCEV, S. S. Zh. Org. Rhim. 9, nr. 8, 1973, p. 1604.
4. CĂLIN, C., SĂRBU, P., ŢEPEŞ, Gh., Simpozionul tehnico-ştiinţific „Progrese şi perspective în fabricarea şi prelucrarea fibrelor chimice" 14—17 mai 1980.
5. CREŢU,S., BĂLOIU, L.M. PONORAN, I.,CĂLIN, C.G. FRĂSINEANU, I., SĂRBU, P., KLEIN, I. Al 2-lea Simpozion naţional de inginerie a sistemelor şi cibernetică industrială, 19—21 dec. 1980

Intrat în redacţie: 1. VI. 1981

* * *

cronică

Al 6-lea Simpozion internaţional de chimie silicoorganică

Budapesta, 23—29 august 1981

Interesul activ pentru chimia compuşilor organici ai siliciului — domeniu de mare importanţă teoretică şi aplicativă — se manifestă şi prin organizarea periodică a unor simpozioane internaţionale de specialitate. Ca şi cele anterioare, de la Moscova (1975) şi Karlsruhe (1978), simpozionul care a avut loc în acest an la Budapesta a întrunit un număr mare de specialişti din institute de învăţămînt superior, institute de cercetare şi industrie, din 19 ţări, şi a fost un prilej de a cunoaşte cele mai noi rezultate din chimia silicoorganică. La simpozion au fost prezentate 8 conferinţe plenare, 66 comunicări orale şi 60 lucrări poster.

Conferinţele plenare au prezentat noile tendinţe şi realizări în chimia şi aplicaţiile compuşilor silicoorganici. Astfel, s-au prezentat conferinţe despre „Aplicaţiile organopentafluorosilicaţilor în sinteza organică" (M. Kumada, Japonia), „Chimia carbosilanilor" (G. Fritz, R.F.G.), „Economisirea energiei şi alte beneficii — prin utilizarea siliconelor" (J.C. Weiss de la firma Wacker, R.F.G.), „Aplicaţii industriale recente ale siliconelor" (C. A. Pearce, de la firma Dow Corning, S.U.A.), „Derivaţi silil ai metalelor platinice" (E. A. V. Ebsworth, Anglia), „Spectrele şi structura intermediarilor Si = C" (O. M. Nefedov, A. K. Maltsev, U.R.S.S.), „Compuşi cu legături Si—Si" (E. Hengge, Austria) şi „Reacţia de hidrosililare în chimia polimerilor" (A. A. Zhdanov, U.R.S.S.).

Conferinţele pe teme aplicative au stîrnit un interes deosebit prin relatarea unor noi utilizări ale compuşilor siliconici, care demonstrează posibilităţile extraordinare şi un viitor de mare perspectivă pentru aceste materiale. Conferinţele pe teme fundamentale — nu mai puţin interesante — au dezvoltat chimia preparativă şi structurală a compuşilor silicoorganici, care constituie baza aplicaţiilor viitoare. Pe aceleaşi coordonate s-au înscris şi comunicările originale prezentate oral sau sub formă de poster. Dintre realizările recente în chimia silicoorganică se remarcă în mod deosebit noile căi de aplicare a compuşilor silicoorganici în sinteza organică; izolarea primilor compuşi stabili cu legături duble Si = C şi Si = Si; sinteza şi efectele unor combinaţii silicoorganice cu acţiune biologică şi medicamentoasă. Numărul mare de lucrări prezentate şi diversitatea lor au demonstrat că în prezent chimia silicoorganică este un domeniu care reţine atenţia a numeroşi cercetători, rezultatele teoretice transformîndu-se cu rapiditate în aplicaţii practice spectaculoase, bazate pe proprietăţile adesea neobişnuite ale materialelor siliconice.

Participanţii români au prezentat două lucrări: „Reacţiile fenilaminosilanilor cu halogenuri de fosfor şi arsen" (I. Haiduc, M. Curtui, L. Silaghi-Dumitrescu) şi „Derivaţi silicoorganici ai acizilor ditiofosfonici" (I. Haiduc, R. Constantinescu, R. Grecu şi L. Silaghi-Dumitrescu).

Comitetul ştiinţific internaţional al simpozionului, format din A. G. Brook (Canada), R. Calas (Franţa), V. Chvalovski (Cehoslovacia), E. A. V. Ebsworth (Anglia), G, Fritz (R.F.G.), I. Haiduc (România), E. Hengge (Austria), M. Kumada (Japonia), Z. Lasocki (Polonia), J. Nagy (Ungaria), A. Ricci (Italia), K. Rühlman (R.D.G.), T. Szekely (Ungaria), M. G. Voronkov (U.R.S.S.), R. West (S.U.A.) şi A. A. Zhdanov (U.R.S.S.), a apreciat calitatea deosebită a lucrărilor, buna organizare şi a hotărît ca următoarele simpozioane să aibă loc la Kyoto (Japonia) în 1984 şi St. Louis (S.U.A.) în 1987.

I. HAIDUC

ELENA MOLDOVAN
CONSTANTIN ANDREI
MIHAELA COCÎRLĂ

Comportarea termică a copolimerilor alternanți etilenă—anhidridă maleică și acetat de vinil —anhidridă maleică esterificați

C.Z. 678.742.2—13 : 678.744.422—13

Rezultatele ATD și ATG au evidențiat stabilitatea termică superioară a copolimerilor EMA esterificați și neesterificați comparativ cu copolimerii VAMA esterificați și neesterificați.
Parametrii cinetici ai reacției de degradare termică a copolimerilor EMA și VAMA neesterificați și esterificați au fost determinați, pentru primul stadiu al reacției, prin metodele Freeman-Carroll, Fuoss și Coats-Redfern; reacția de degradare termică a copolimerilor studiați este de ordinul 1.
Energia de activare a reacției de degradare termică a copolimerului VAMA este mai mare decît energia de activare la degradarea termică a copolimerului EMA.
Metoda Flynn-Wall aplicată pentru degradarea termică a copolimerului VAMA esterificat cu alcooli monofuncționali cu lanț alchilic mai lung, a evidențiat modificarea mecanismului reacției de degradare termică în primul stadiu.

The ATD and ATG results have shown the high thermal stability of the esterified and non-esterified EMA copolymers as compared to the esterified and non-esterified VAMA copolymers. The kinetic parameters of the thermal degradation of non-esterified and esterified EMA and VAMA copolymers were determined for the first stage of the reaction by Freeman-Carroll, Fuoss and Coats-Redfern methods; the thermal degradation reaction of the studied copolymers is of the order 1. The activation energy of VAMA copolymer degradation is higher than that of EMA copolymer. Flynn-Wall method applied to the thermal degradation of esterified VAMA copolymers with monofunctional alcohols with longer alkyl chain has evidenced the modification of the reaction mechanism in the first stage.

Результаты ТДА и ТГА выявили высокую термическую стабильность этерифицированных и неэтерифицированных сополимеров ЭМА в сравнении с этерифицированными и неэтерифицированными сополимерами ВАМА. Кинетические параметры реакции термической деградации неэтерифицированных и этерифицированных сополимеров ЭМА и ВАМА определялись, для первой стадии реакции, методами Фриман-Кэрролл, Фуосс и Коатс — Редферн; реакция термической деградации изученных сополимеров имеет первый порядок. Энергия активации реакции термической деградации сополимера ВАМА больше чем у сополимера ЭМА. Метод Флинн — Уолл, использованый при изучении термической деградации сополимера ВАМА, этерифицированного монофункциональными спиртами с большей алкильной цепью выявил изменение механизма реакции термической деградации на первой стадии.

Importanța teoretică și practică a copolimerilor etilenă-anhidridă maleică (EMA) și acetat de vinil-anhidridă maleică (VAMA) este binecunoscută.

Datorită ușurinței cu care pot fi hidrolizați, amonolizați sau esterificați cu diferiți alcooli, acești copolimeri se folosesc ca adezivi, dispersanți, agenți pentru acoperiri de textile, plastifianți, lubrifianți, aditivi pentru hîrtie [1, 2], precum și ca materii prime în industria cosmetică [3] și în arta fotografică [4, 5].

În lucrări anterioare s-au prezentat cercetări privind determinarea maselor moleculare și titrarea potențiometrică a copolimerilor EMA și VAMA [6, 7]; într-o lucrare mai recentă [8] s-a studiat reacția de esterificare a copolimerilor EMA și VAMA, determinîndu-se constantele de viteză și ordinul de reacție în diferite condiții.

Ing. ELENA MOLDOVAN, dr. ing. CONSTANTIN ANDREI și chim. MIHAELA COCÎRLĂ, ICECHIM—Secția cercetare, Brazi.

În acestă lucrare se prezintă comportarea termică a copolimerilor alternanţi etilenă—anhidridă maleică şi acetat de vinil—anhidridă maleică esterificaţi cu alcooli monofuncţionali, precum şi parametrii cinetici ai reacţiei de degradare termică a acestora.

Partea experimentală

Copolimerii EMA şi VAMA au fost esterificaţi cu alcooli monofuncţionali (etilic, *n*-butilic, *sec*-butilic, *terţ*-butilic, *n*-amilic, ciclohexilic şi alcool benzilic) prin imersarea copolimerului în alcool (raport molar copolimer: alcool, 1 : 30—40), la temperatura de 80°C. Separarea copolimerilor esterificaţi din mediul de reacţie s-a realizat prin precipitare cu un amestec de eter de petrol: eter etilic, iar uscarea s-a făcut la 50°C [8].

Caracterizarea termică a copolimerilor EMA şi VAMA esterificaţi şi neesterificaţi s-a efectuat utilizînd termogramele obţinute pe un derivatograf Paulik-Paulik Erdey. Probele supuse degradării termice au fost încălzite, în aer, în regim neizoterm, într-un creuzet de platină, cu o viteză de 5°C/min. Ca referinţă s-a utilizat trioxidul de aluminiu calcinat.

Comportarea termică a copolimerilor alternanţi EMA şi VAMA esterificaţi

Termogramele ATD pentru copolimerii EMA şi VAMA esterificaţi cu alcool etilic comparativ cu copolimerii neesterificaţi sînt prezentate în figura 1.

În intervalul de temperatură 55—90°C se observă un proces slab de tranziţie.

Procesul de tranziţie este urmat de procese endoterme de degradare a produselor respective.

În tabelele 1 şi 2 sînt prezentate intervalele de temperatură în care are loc degradarea termică a copolimerilor EMA şi VAMA esterificaţi comparativ cu copolimerii neesterificaţi.

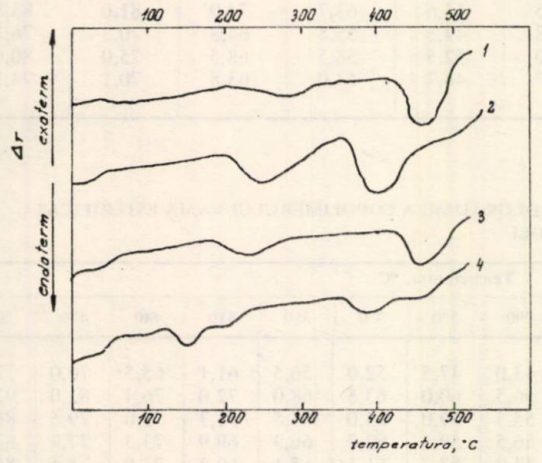


Fig. 1. Termogramele ATD pentru copolimerii EMA şi VAMA esterificaţi cu alcool etilic (curbele *3* şi *4*, comparativ cu copolimerii EMA şi VAMA neesterificaţi (curbele *1* şi *2*).

Tabelul 1

INTERVALELE DE TEMPERATURĂ CORESPUNZĂTOARE DEGRADĂRII ENDOTERMICE A COPOLIMERULUI EMA ESTERIFICAT CU DIFERIŢI ALCOOLI

Nr. crt.	EMA esterificat	Endoterm I			Endoterm II		
		t_i, °C	t_{max}, °C	t_f, °C	t_i, °C	t_{max}, °C	t_f, °C
1	EMA	233	293	317	415	457	480
2	Ester etilic	193	238	276	426	442	490
3	Ester *n*-butilic	217	237	277	400	420	477
4	Ester *sec*-butilic	200	250	296	373	425	482
5	Ester *terţ*-butilic	197	246	275	455	480	500
6	Ester *n*-amilic	213	243	287	372	425	460
7	Ester *n*-octilic	223	265	296	408	425	460
8	Ester ciclohexilic	200	280	304	415	425	473
9	Ester benzilic	212	247	280	375	426	450

Tabelul 2

INTERVALELE DE TEMPERATURĂ CORESPUNZĂTOARE DEGRADĂRII ENDOTERMICE A COPOLIMERULUI VAMA ESTERIFICAT CU DIFERIŢI ALCOOLI.

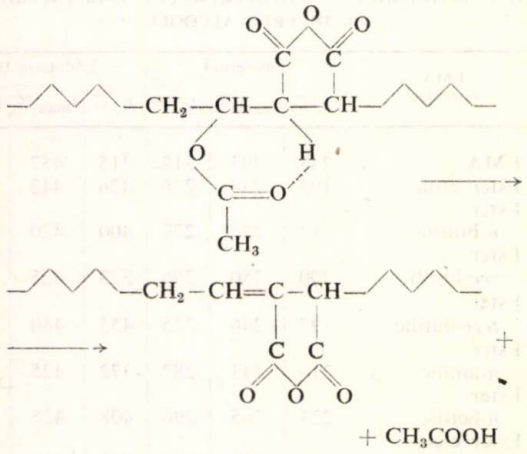
Nr. crt.	VAMA esterificat	Endoterm I			Endoterm II		
		t_i, °C	t_{max} °C	t_f, °C	t_i, °C	t_{max} °C	t_f, °C
1	VAMA	200	250	302	362	384	474
2	Ester etilic	136	198	272	355	403	477
3	Ester *n*-butilic	131	202	268	363	387	470
4	Ester *sec*-butilic	139	186	257	378	400	467
5	Ester *terţ*-butilic	162	177	195	384	401	450
6	Ester *n*-amilic	134	205	271	358	378	400
7	Ester *n*-octilic	131	176	190	379	391	420
8	Ester ciclohexilic	170	220	278	378	395	450
9	Ester benzilic	170	203	267	370	380	460

Copolimerul EMA (curba 1) se descompune în două stadii: primul în intervalul de temperatură 284—301°C şi al doilea în intervalul 409—480°C. Primul stadiu corespunde decarboxilării ciclului maleic, iar al doilea ruperii lanţului principal şi eliminării produselor de piroliză.

În cazul copolimerului EMA esterificat cu diferiţi alcooli, primul stadiu de descompunere a fost evidenţiat la temperaturi mai scăzute decît cele corespunzătoare descompunerii copolimerului EMA neesterificat. Acest stadiu poate fi atribuit ruperii funcţiunii esterice a copolimerului. Al doilea stadiu de descompunere a fost delimitat la temperaturi cuprinse între 370 şi 500°C şi corespunde ruperii catenelor macromoleculare cu eliminarea produselor de piroliză.

Primul stadiu de descompunere în cazul copolimerului VAMA (200—302°C) corespunde eliminării acidului acetic, iar al doilea stadiu (362—474°C) corespunde ruperii catenelor macromoleculare.

Matsui şi Aida [9] au propus următorul mecanism de degradare a copolimerului VAMA:



Descompunerea endotermă a copolimerului VAMA esterificat cu diferiţi alcooli are loc, de asemenea, în două stadii: primul stadiu de descompunere, concretizat prin două maxime endoterme succesive, a fost evidenţiat la temperaturi mai scăzute decît cele corespunzătoare descompunerii copolimerului VAMA neesterificat. Acest stadiu poate fi atribuit ruperii funcţiunii esterice a copolimerului esterificat şi eliminării acidului acetic după mecanismul menţionat. Al doilea stadiu de descompunere a fost delimitat la temperaturi cuprinse între 355 şi 477°C şi corespunde ruperii catenelor macromoleculare.

Mecanismul de reacţie propus pentru degradarea termică a copolimerilor EMA şi VAMA neesterificaţi în primul stadiu, este susţinut şi de valorile pierderilor în greutate calculate din curbele ATG; astfel, pentru copolimerul EMA a fost evidenţiată o pierdere în greutate în primul stadiu egală cu 35%, iar pentru copolimerul VAMA egală cu 40%. Aceste valori sînt în concordanţă cu valorile teoretice calculate pentru decarboxilarea ciclului maleic în procesul de degradare a copolimerului EMA (34,9%), respectiv pentru eliminarea acidului acetic la degradarea copolimerului VAMA (40%).

Pe baza rezultatelor obţinute din curbele ATD s-a constatat că atît copolimerul EMA neesterificat, cît şi copolimerul EMA esterificat cu alcooli menţionaţi au o stabilitate termică superioară copolimerului VAMA neesterificat, respectiv esterificat cu aceeaşi serie de alcooli.

Aspectele evidenţiate de curbele ATD sînt în concordanţă cu valorile pierderilor în greutate calculate din curbele ATG la diferite temperaturi (tabelele 3 şi 4).

Din examinarea rezultatelor prezentate în tabelele 3 şi 4 se constată că pierderile în greutate pentru copolimerul VAMA neesterificat şi esterificat, la aceeaşi temperatură, sînt superioare pierderilor în greutate pentru copolimerul EMA neesterificat şi esterificat.

Rezultatele obţinute confirmă stabilitatea termică superioară a copolimerilor EMA neesterificat şi esterificat comparativ cu copolimerii VAMA neesterificat şi esterificat.

Tabelul 3

VARIAŢIA PIERDERILOR ÎN GREUTATE, %, CU TEMPERATURA LA DEGRADAREA COPOLIMERULUI EMA ESTERIFICAT CU DIFERIŢI ALCOOLI

Nr. crt.	EMA esterificat	Temperatura, °C									
		230	260	290	320	350	380	410	440	470	500
1	EMA	4,4	7,0	14,5	23,3	31,0	38,9	46,0	58,5	68,2	72,5
2	Ester etilic	14,5	26,5	30,9	38,5	45,0	52,0	58,5	63,2	70,0	80,0
3	Ester *n*-butilic	14,0	30,0	37,5	43,2	49,0	55,0	61,8	71,3	77,2	80,3
4	Ester *sec*-butilic	19,0	27,0	34,2	40,2	46,4	52,0	58,1	68,0	74,0	78,0
5	Ester *terţ*-butilic	9,0	19,2	26,8	35,0	42,0	49,0	51,0	56,1	63,0	70,0
6	Ester *n*-amilic	13,3	29,5	37,9	43,4	49,5	55,6	63,7	74,0	81,0	83,8
7	Ester *n*-octilic	9,2	20,5	32,5	38,0	43,8	49,5	55,8	64,3	70,3	76,1
8	Ester ciclohexilic	11,5	19,0	32,0	40,0	46,0	52,5	58,5	68,5	75,0	80,0
9	Ester benzilic	10,3	20,7	27,9	34,4	40,7	46,7	53,0	63,8	70,1	74,3

Tabelul 4

VARIAŢIA PIERDERILOR ÎN GREUTATE, %, CU TEMPERATURA LA DEGRADAREA COPOLIMERULUI VAMA ESTERIFICAT CU DIFERIŢI ALCOOLI

Nr. crt.	VAMA esterificat	Temperatura, °C												
		140	170	200	230	260	290	320	350	380	410	440	470	500
1	VAMA	1,3	2,6	5,4	19,0	34,0	43,0	47,5	52,0	56,5	61,1	65,5	70,0	77,3
2	Ester etilic	1,5	17,0	43,0	50,0	53,5	56,5	60,0	63,5	68,0	72,0	76,4	82,0	92,6
3	Ester *n*-butilic	1,3	4,5	26,3	46,5	51,9	55,3	59,0	63,0	67,5	71,3	75,0	79,5	86,5
4	Ester *sec*-butilic	9,5	16,0	37,3	49,0	53,7	56,5	59,5	62,7	66,3	69,9	73,3	77,4	83,0
5	Ester *terţ*-butilic	5,0	15,3	37,8	47,9	51,5	54,0	57,3	61,1	65,1	69,3	73,0	78,5	86,0
6	Ester *n*-amilic	1,9	4,7	21,0	45,0	53,0	55,5	59,0	62,5	66,8	70,2	73,1	76,5	82,0
7	Ester *n*-octilic	2,5	10,0	34,0	45,0	49,5	52,7	55,9	59,1	63,0	67,5	70,9	75,2	80,0
8	Ester ciclohexilic	1,6	7,4	26,5	44,5	51,2	55,9	60,0	63,7	67,6	71,8	75,8	81,0	88,8
9	Ester benzilic	4,0	8,7	29,9	46,9	52,3	55,7	59,4	62,9	66,8	70,8	74,8	79,4	86,5

Determinarea parametrilor cinetici ai reacției de degradare termică a copolimerilor alternanți EMA și VAMA esterificați

Parametrii cinetici ai reacției de degradare termică (energia de activare și ordinul de reacție) a copolimerilor EMA și VAMA esterificați și neesterificați au fost calculați pe baza rezultatelor furnizate de termogramele ATG și DTG, utilizînd metodele Freeman-Carroll [10], Fuoss [11] și Coats-Redfern [12] cu semnificațiile cunoscute.

În tabelele 5 și 6 sînt prezentate valorile comparative ale energiilor de activare, pentru primul stadiu al reacției de descompunere endotermă a copolimerilor EMA și VAMA neesterificați și esterificați cu alcooli monofuncționali.

Tabelul 5

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE PENTRU PROCESUL DE DEGRADARE TERMICĂ, ÎN PRIMUL STADIU, A COPOLIMERULUI EMA ESTERIFICAT CU DIFERIȚI ALCOOLI

Nr. crt.	EMA esterificat	Grad de esterificare, %	Energia de activare, kcal/mol		
			Freeman-Carroll	Fuoss	Coats-Redfern
1	EMA	—	26,60	14,19	14,07
2	Ester etilic	79,5	22,45	19,23	18,85
3	Ester *n*-butilic	78,9	21,63	17,04	16,47
4	Ester *n*-amilic	51,5	45,77	16,80	16,02
5	Ester *n*-octilic	47,0	39,68	18,79	13,78
6	Ester benzilic	44,9	42,16	23,06	24,71

Energiile de activare ale reacției de degradare termică a copolimerilor EMA și VAMA neesterificați și esterificați determinate prin metodele Fuoss și Coats-Redfern au, în majoritatea cazurilor valori apropiate, în timp ce valorile obținute prin metoda Freeman-Carroll sînt mai mari.

Valorile energiilor de activare determinate prin metoda Freeman-Carroll sînt sensibil mai mari în raport cu energiile de activare determinate prin metodele Fuoss și Coats-Redfern, mai ales, în cazul

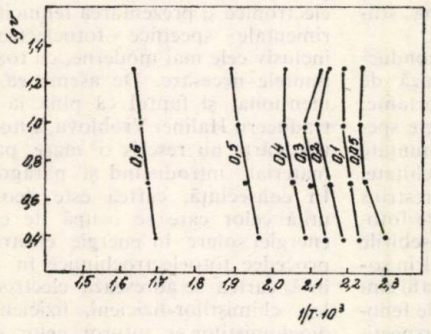


Fig. 2. Diagrama Flynn — Wall pentru degradarea termică a copolimerului VAMA esterificat cu alcool *n*-butilic.

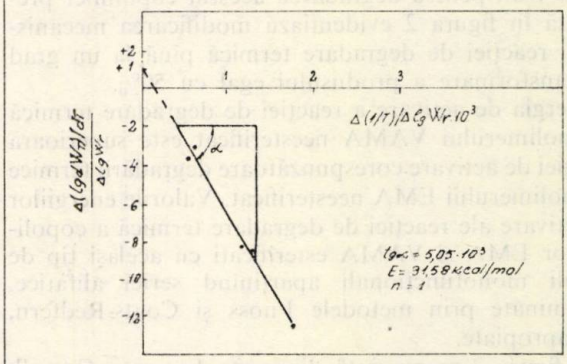


Fig. 3. Diagrama Freeman-Carroll pentru degradarea termică a copolimerului VAMA esterificat cu alcool *n*-butilic.

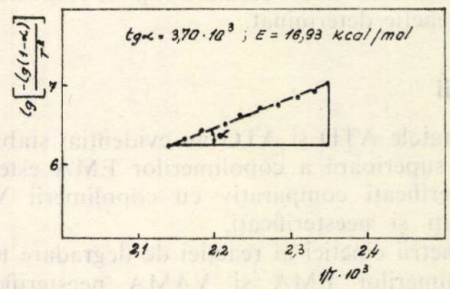


Fig. 4. Diagrama Coats-Redfern pentru degradarea termică a copolimerului VAMA esterificat cu alcool *n*-butilic.

copolimerilor EMA și VAMA esterificați cu alcooli monofuncționali cu lanț alchilic mai lung și cu grade de esterificare mai mici. În acest caz este posibilă o modificare a mecanismului reacției de degradare termică și este dificil să se atribuie o semnificație certă pentru energiile de activare determinate prin metoda Freeman-Carroll.

Pentru evidențierea unei posibile modificări a mecanismului de reacție în timpul procesului de degradare termică a copolimerilor EMA și VAMA esterificați, cu alcooli monofuncționali cu lanț alchilic mai lung s-a aplicat metoda Flynn-Wall [13] procesului de degradare termică a copolimerului

Tabelul 6

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE PENTRU PROCESUL DE DEGRADARE TERMICĂ, ÎN PRIMUL STADIU, A COPOLIMERULUI VAMA ESTERIFICAT CU DIFERITI ALCOOLI

Nr. crt.	VAMA esterificat	Grad de esterificare, %	Energia de activare, kcal/mol		
			Freeman-Carroll	Fuoss	Coats-Redfern
1	VAMA	—	28,90	23,27	21,93
2	Ester etilic	85,2	33,32	17,70	18,31
3	Ester *n*-butilic	82,0	31,58	16,74	16,93
4	Ester *n*-amilic	71,7	42,58	16,06	16,02
5	Ester *n*-octilic	57,9	30,27	13,79	18,71
6	Ester benzilic	61,7	31,39	15,05	16,93

VAMA esterificat cu alcool *n*-butilic. Diagrama Flynn-Wall pentru degradarea acestui copolimer prezentată în figura 2 evidenţiază modificarea mecanismului reacţiei de degradare termică pînă la un grad de transformare a produsului egal cu 50%.

Energia de activare a reacţiei de degradare termică a copolimerului VAMA neesterificat este superioară energiei de activare corespunzătoare degradării termice a copolimerului EMA neesterificat. Valorile energiilor de activare ale reacţiei de degradare termică a copolimerilor EMA şi VAMA esterificaţi cu acelaşi tip de alcooli monofuncţionali aparţinînd seriei alifatice, determinate prin metodele Fuoss şi Coats-Redfern, sînt apropiate.

În figura 3 se prezintă diagrama Freeman-Carroll, pentru copolimerul VAMA esterificat cu alcool *n*-butilic, rezultînd că ordinul reacţiei de degradare termică este egal cu unitatea.

Reprezentarea Coats-Redfern (fig. 4) confirmă ordinul de reacţie determinat.

Concluzii

Rezultatele ATD şi ATG au evidenţiat stabilitatea termică superioară a copolimerilor EMA esterificaţi şi neesterificaţi comparativ cu copolimerii VAMA esterificaţi şi neesterificaţi.

Parametrii cinetici ai reacţiei de degradare termică a copolimerilor EMA şi VAMA neesterificaţi şi esterificaţi, au fost determinaţi pentru primul stadiu al reacţiei prin metodele Freeman-Carroll, Fuoss şi Coats-Redfern; reacţia de degradare termică a copolimerilor studiaţi este de ordinul 1.

Energia de activare a reacţiei de degradare termică a copolimerului VAMA este mai mare decît energia de activare la degradarea termică a copolimerului EMA.

Valorile energiilor de activare pentru degradarea termică a copolimerilor EMA şi VAMA esterificaţi, determinate prin metodele Fuoss şi Coats-Redfern, sînt apropiate, în timp ce valorile determinate prin metodele Freeman-Carroll sînt mai mari.

Metoda Flynn-Wall aplicată pentru degradarea termică a copolimerului VAMA esterificat cu alcooli monofuncţionali cu lanţ alchilic mai lung, a evidenţiat modificarea mecanismului reacţiei de degradare termică în primul stadiu.

Bibliografie

1. ANDREI, C., TOMESCU, V., Mat. plastice, **10**, 1973, p. 425
2. * * * Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **1**, 1964, p.67
3. * * * Brevet R.F.G. 2239698, 1973
4. * * * Brevet francez 2009112, 1970
5. * * * Brevet francez 2003006, 1969
6. ANDREI, C., TOMESCU, V., MOLDOVAN, E., Mat. plastice, **13**, 1976, p. 36
7. ANDREI, C., MOLDOVAN, E., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 154
8. MOLDOVAN, E., ANDREI, C., Rev. Chim., **30**, 1979, p. 416
9. MATSUI, S., AIDA, H., Kobunshi Kagaku, **26**, 285, 1969, p. 10
10. FREEMAN, S.E., CARROLL, B., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 394
11. FUOSS, R. M., SALYER, I. O., WILSON, H. S., J. Polymer Sci., A-2 1964, p. 3147
12. COATS, A. W., REDFERN, J. P., Nature, 201, 1964, p. 69
13. FLYNN, H.J., WALL, A. L., J. Polymer Sci. Polymer Letters, **4**, 1966, p. 323

Intrat în redacţie: 20. IV. 1981

* * *

recenzie

YU.YA. GUREVICH, YU. V. PLESKOV şi Z. A. ROTENBERG: Photoelectrochemistry. **Fotoelectrochimie**, Ed. Consultants Bureau, A Division of Plenum Publishing Corporation, New York, London, 1980, 240 pag.

Această carte este traducerea din limba rusă a lucrării cu acelaşi titlu apărută la Moscova în editura „Nauka". Cuprinsul cărţii este prezentat în 11 capitole, în care se tratează problema emisiei fotoelectronice la interfaţa electrod—electrolit şi aplicaţiile ei.

Teoria emisiei fotoelectronice din metal în soluţie şi tehnicile experimentale specifice fotoelectrochimiei sînt prezentate în primele capitole. Partea teoretică este în mare măsură originală, avînd, totuşi, un caracter monografic. Teoria este expusă succint, lăsîndu-se cititorului libertatea de a studia aspectele mai interesante din articolele originale citate. Tehnicile experimentale specifice studiilor de fotoemisie sînt prezentate într-o manieră didactică trecîndu-se în revistă toate problemele ce trebuie avute în vedere într-un astfel de experiment: montajele de principiu, caracteristicile aparaturii de măsură, tehnicile de iluminare a electrodului, caracteristicile celulei electrochimice şi alegerea acceptorilor pentru fotoelectronii solvataţi.

Trei dintre aplicaţiile emisiei fotoelectronice din metale în soluţie: studiul structurii stratului dublu, studiul cineticii electrochimice în procese ce implică hidrogen atomic şi studiul reacţiilor omogene ale radicalilor liberi sînt cuprinse în capitole separate, într-o formă mai redusă. Aspectele teoretice sînt menţionate pur informativ acordîndu-se o mai mare pondere aspectelor fenomenologice, prezentîndu-se comparativ rezultate obţinute prin două sau mai multe metode. Datele experimentale fiind prezentate doar ilustrativ, cititorul îşi poate întregi imaginea despre problema studiată apelînd la literatura citată.

Emisia fotoelectronică din semiconductori în soluţie şi din soluţii în fază de vapori, cu aspectele cele mai importante, se tratează succint. Deşi problemele specifice acestor fenomene sînt enunţate doar în principiu sau sînt doar schiţate, autorii reuşesc ca într-un spaţiu restrîns să semnaleze aspectele esenţiale ale fotoemisiei în aceste cazuri şi deosebirile faţă de cazul fotoemisiei din metal în soluţie. În încheierea acestei monografii sînt menţionate problemele specifice ale fenomenelor fotoelectrochimice şi perspectivele studiilor de fotoemisie.

Cu toate că în cei doi ani care au trecut de la apariţia cărţii la Moscova şi pînă la apariţia traducerii americane studiile fotoelectrochimice s-au dezvoltat exploziv, abordîndu-se în special studii de fotoemisie electronică din semiconductori în soluţie şi de fotochimie a cuplurilor redox, în strînsă legătură cu conversia energiei solare în energie electrică prin procedee fotoelectrochimice, această lucrare trebuie considerată de mare actualitate. Un argument pentru această afirmaţie îl constituie întregul cuprins al cărţii: punerea bazelor teoretice pentru fotoemisia de electroni din metale şi semiconductori în soluţie, studiul reacţiilor omogene cu ajutorul emisiei fotoelectronice şi prezentarea tehnicilor experimentale specifice fotoelectrochimiei, inclusiv cele mai moderne, cu toate amănuntele necesare. De asemenea, trebuie menţionat şi faptul că pînă la apariţia traducerii Halinei Vroblova autorii acestei cărţi au rescris o mare parte din material, introducînd şi paragrafe noi. În consecinţă, cartea este deosebit de utilă celor care se ocupă de conversia energiei solare în energie electrică prin procedee fotoelectrochimice în general, însă, cartea se adresează electrochimiştilor, chimiştilor-fizicieni, fizicienilor, radiochimiştilor şi tuturor celor care vor să aprofundeze acest domeniu de vîrf al chimie fizice.

G. MUNTEANU

MARIA ZAHARESCU
ANDREI WOHL
MARIA MIHAIU
GEORGETA TĂNASE
VIORICA LEAHU

Relații între constituenții mineralogici din produse titanifere și extracția acidă a compușilor de fier din aceste produse. I

C.Z. 661.882.1

Autorii încearcă să stabilească relațiile din titlul articolului, considerîndu-le de interes din punctul de vedere al tehnologiei de fabricare a „rutilului sintetic". În acest scop, au efectuat analize calitative prin difractometrie cu raze X, extracții acide selective a Fe în diverse moduri și analize chimice ale produselor inițiale și finale. Se discută rezultatele și se subliniază corelația pozitivă dintre conținutul de rutil și Fe° pe de o parte și ușurința extracției acide a Fe, pe de altă parte.

The authors tried to establish the relations between the mineralogic constituents in the titaniferous products and the acid extraction of the iron compounds from these products, considering them as interesting for the manufacturing technology of the synthetic rutile. With this aim in view they carried out qualitative analyses by X-ray diffractometry, selective acid extraction of Fe in various manners and chemical analyses of the initial and final products. The results are discussed pointing out the positive correlation between the rutile and Fe° content on one hand and the easiness of Fe acid extraction on the other hand.

Авторы пытаются устанавливать соотношения, названные в заголовке статьи, считая их интересными с точки зрения технологии производства «синтетического рутила». С этой целью, они проводили качественный анализ дифрактометрии рентгеновских лучей, избирательной кислотной экстракцией железа — различными способами и химический анализ начальных и конечных продуктов. Обсуждаются результаты и подчеркивается положительная кореляция между содержанием рутила и Fe^{0} с одной стороны и легкость кислотной экстрации Fe^{0} с другой стороны.

Pe măsura epuizării rezervelor de rutil natural, eforturile de a fabrica TiO_2 din materii prime titanifere mai puțin bogate devin tot mai insistente [1]. Una dintre căile luate în considerație în acest scop este și aceea a obținerii din materii prime ilmenitice a unor concentrate cu 80—95% TiO_2, denumite uneori (destul de impropriu) „rutil sintetic". O trecere în revistă a procedeelor de îmbogățire a ilmenitelor este făcută, de exemplu, în [2—4]. Încercările tehnologice au fost, desigur, susținute de studii ale structurii mineralogice a produselor titanifere în diversele faze de prelucrare a lor. Examinînd publicațiile din acest domeniu [4—14], în cursul lucrărilor proprii de îmbogățire a materiilor prime titanifere, s-a observat faptul că numai în [4] se menționează că „viteza de leșiere" (cu o soluție apoasă de NH_4Cl 1%) poate fi strîns corelată cu nivelul de rutil redus (din produsul supus unei calcinări reducătoare într-un cuptor rotativ) și conținutul corespunzător de Ti^{3+} al produsului, conform analizei chimice. Lipsește, însă, o corelare a datelor privind structura și comportarea respectivului produs titanifer, sub raportul posibilităților de îmbogățire a lui prin îndepărtarea compușilor de fier (principala impuritate a materiilor prime ilmenitice) cu ajutorul acizilor. Or, extracția (sau, cum se mai denumește în literatură, „leșierea") acidă a materiilor prime titanifere cu sau fără tratamente termice prealabile este tehnologia cea mai răspîndită în domeniul obținerii „rutilului sintetic".

Articolul de față reprezintă o contribuție la găsirea unei asemenea corelări.

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, chim. ANDREI WOHL, chim. MARIA MIHAIU, fiz. GEORGETA TĂNASE și tehnician VIORICA LEAHU, ICECHIM, București. Centrul de chimie fizică.

Partea experimentală

Materia primă folosită a fost un concentrat titanifer minier, notat cu *Ch-76*. Acest concentrat titanifer a fost supus unor tratamente termico-chimice și chimice, menite să-i modifice compoziția chimică și structura cristalină, în sensul labilizării acesteia, în vederea facilitării extracției acide ulterioare a compușilor de fier.

1. *Metode experimentale*

Pentru determinarea constituenților mineralogici ai probelor titanifere s-a folosit difracția cu raze X.

Analizele de difracție cu raze X au fost efectuate cu un aparat TUR M-62, echipat cu un difractometru HZG-3 cu contor proporțional. S-a folosit radiația Co K α (filtru Fe), tubul de raze X fiind alimentat la 40 kV și 35 mA.

Condițiile de lucru cu difractometrul au fost:
— viteza contorului: 0,5°C/min;
— viteza hîrtiei: 600 mm/h;
— contor proporțional: 1650 V;
— fantă contor: 0,6 mm (0,7 mm);
— scală impulsuri: 6×10^4;
— eroare statistică: 1%;
— factor de amplificare: 53 αB.

Analiza calitativă s-a efectuat prin compararea datelor de difracție obținute, cu datele extrase din fișele A.S.T.M.

Concentratul minier *Ch-76* și produsele obținute prin tratamentele ce i-au fost aplicate au fost supuse unor leșieri, în vederea îndepărtării conținutului de fier. Leșierile s-au făcut fie cu H_2SO_4 1 N, prin fierbere sub reflux, timp de o oră, în raportul 100 ml acid / 3 g produs supus extracției (leșiere denumită de autori, „standard"), fie cu HCl azeotrop (dacă nu se indică altfel). În acest din urmă caz, s-a aplicat fie o leșiere în autoclavă, la 145—155°C, cu agitări periodice (prin cîte 5 răsturnări ale autoclavei, din sfert în sfert de oră), în 2 reprize, de cîte 4 ore, între care s-a făcut o decantare a fracțiunii ușoare rezultate după primele 4 ore de atac cu HCl azeotrop, introducîndu-se apoi în autoclavă a doua porțiune de HCl azeotrop, fie o fierbere sub reflux, care — în lipsa unei alte specificări — s-a efectuat tot în două reprize, cu cantități egale de HCl, cu decantare între ele; duratele acestor reprize, precum și celelalte condiții de leșiere sînt specificate în tabelul 2.

Filtrările s-au făcut prin hîrtie cu bandă albastră, uneori după amestecarea suspensiilor de filtrat cu praf de celuloză. Această din urmă măsură era menită să împiedice trecerea prin hîrtia de filtru a $TiO_2.nH_2O$ coloidal; ea nu s-a aplicat în cazul leșierilor-standard, care nu au ridicat niciodată dificultăți legate de gradul de dispersie foarte înaintat al TiO_2. Produsul leșierii era fracțiunea solidă rămasă pe filtru, spălată cu H_2O, uscată, calcinată la 800—900°C. Această calcinare a îndepărtat practic total cărbunele introdus cu cocsul, hîrtia de filtru și praful de celuloză.

Rezultate obținute

1. *Interpretarea datelor obținute prin difracția cu raze X*

Datele de difracție de raze X pentru concentratul titanifer *Ch-76* și probele titanifere tratate sînt prezentate în tabelul 1. În figura 1 se prezintă, pentru exemplificare, diagrama de difracție cu raze X a concentratului inițial, iar în figura 2 cele corespunzătoare unor probe tratate reprezentative.

În urma tratamentelor la care a fost supus concentratul ilmenitic, compoziția fazală a probelor rezultate a diferit în limite destul de largi. S-au obținut astfel probe la care ilmenitul a fost complet descompus, rezultînd TiO_2 și Fe metalic. Într-o altă categorie de probe, ilmenitul a fost incomplet descompus, rezultînd, alături de acesta, TiO_2 și compuși ai fierului, în trepte de valență diferite: α-Fe_2O_3, Fe_3O_4 și Fe^0.

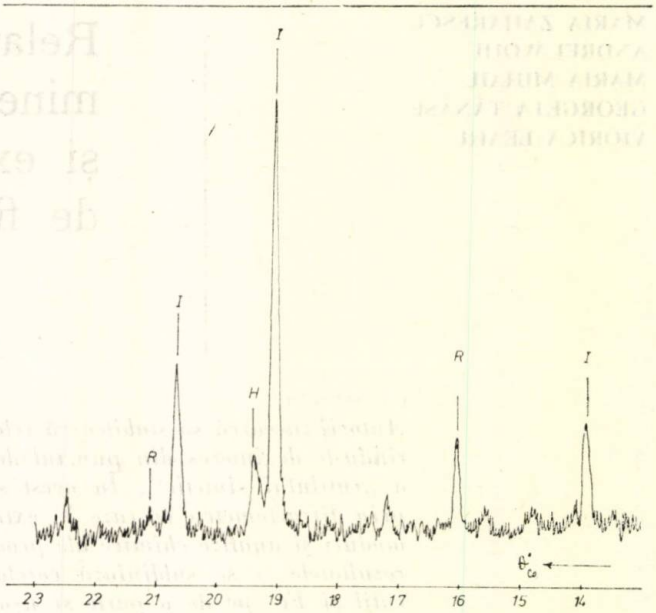


Fig. 1. Diagrama de difracție cu raze X a probei *Ch-76*.

La unele probe s-a pus în evidență și apariția unei linii lărgite între θ^0_{Co} 12°—14°; prin analiza difractometrică comparativă a unor probe s-a demonstrat că, aceste linii lărgite se pot atribui prezenței cărbunelui folosit ca agent reducător, la unele tratamente. Într-adevăr, se observă (fig. 3) că, în cazul probei *427*, apare linia lărgită, care dispare însă la proba *427-L*, din care cărbunele s-a îndepărtat prin levigație. Această linie lărgită lipsește, de asemenea, din probele din care cărbunele s-a îndepărtat prin calcinare oxidantă, ca de exemplu, la proba *407-R*. Interesant, este faptul că această linie lipsește și la unele probe din care cărbunele nu s-a îndepărtat nici prin levigație și nici prin ardere, neexistînd, de pildă, la probele *419—424* supuse unor anumite tratamente.

2. *Îndepărtarea compușilor de fier prin extracție (leșiere) acidă*

Leșierile efectuate și rezultatele lor reies din tabelul 2.

Discuția rezultatelor

Datele experimentale obținute permit să se facă constatările următoare:

a. Pe baza creșterii raportului $r_{T/F}$ prin „leșiere-standard", cele mai reușite probe sînt *321* cu cr.$r_{T/F}$ = = 17,8 ($r_1 = 5$), *391* cu cr.$r_{T/F} = 12{,}0$ ($r_1 = 5{,}4$) și *419-PR* cu cr.$r_{T/F} = 5{,}06$ ($r_1 = 8{,}9$).

Caracteristica comună a acestor probe, la care leșierea-standard a fost deosebit de eficace (în privința îndepărtării fierului), este aceea că, după cum reiese din tabelul 1, ele conțin TiO_2 sub formă de rutil și Fe, sub formă de Fe^0 (metalic); proba *391* are și un conținut minim de Fe_3O_4 (apropiat de limita de detecție a aparatului, de 5%). De altfel, în cazul probei *391*, creșterea $r_{T/F}$ este ceva mai mică decît la proba *321*. Proba *419-PR*, mai puțin reușită decît primele două, are și Fe metalic mai puțin, în mod corespunzător.

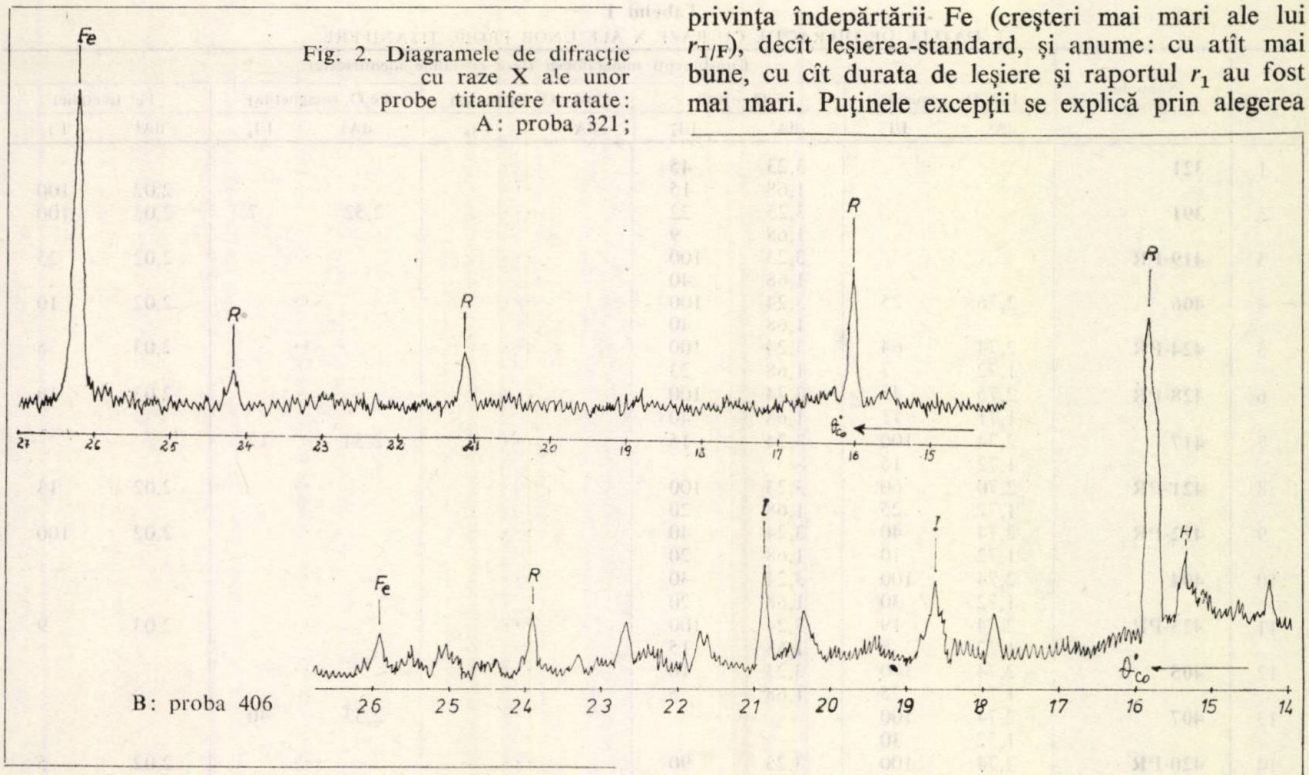
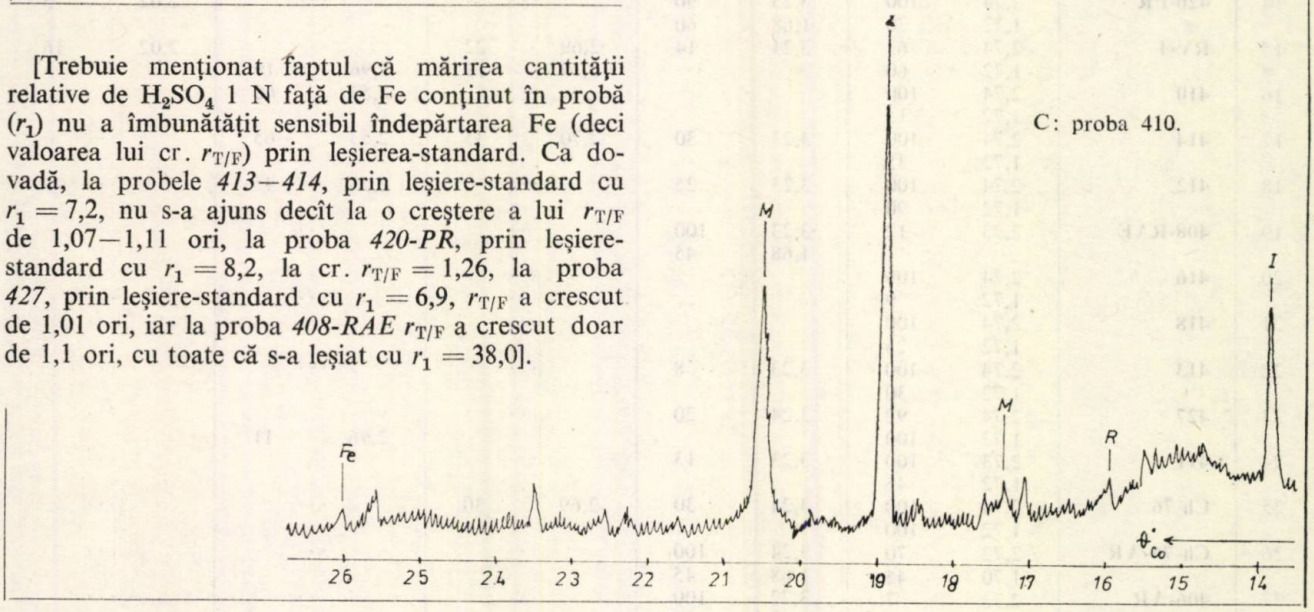


Fig. 2. Diagramele de difracţie cu raze X ale unor probe titanifere tratate: A: proba 321; B: proba 406

privinţa îndepărtării Fe (creşteri mai mari ale lui $r_{T/F}$), decît leşierea-standard, şi anume: cu atît mai bune, cu cît durata de leşiere şi raportul r_1 au fost mai mari. Puţinele excepţii se explică prin alegerea

[Trebuie menţionat faptul că mărirea cantităţii relative de H_2SO_4 1 N faţă de Fe conţinut în probă (r_1) nu a îmbunătăţit sensibil îndepărtarea Fe (deci valoarea lui cr. $r_{T/F}$) prin leşierea-standard. Ca dovadă, la probele *413—414*, prin leşiere-standard cu $r_1 = 7{,}2$, nu s-a ajuns decît la o creştere a lui $r_{T/F}$ de 1,07—1,11 ori, la proba *420-PR*, prin leşiere-standard cu $r_1 = 8{,}2$, la cr. $r_{T/F} = 1{,}26$, la proba *427*, prin leşiere-standard cu $r_1 = 6{,}9$, $r_{T/F}$ a crescut de 1,01 ori, iar la proba *408-RAE* $r_{T/F}$ a crescut doar de 1,1 ori, cu toate că s-a leşiat cu $r_1 = 38{,}0$].



C: proba 410.

Valorile cr. $r_{T/F}$, prin leşiere-standard, la cele trei probe reuşite sînt mult mai mari pentru valori $r_1 = 5$; 5,4, respectiv 8,9 şi chiar variază invers proporţional cu r_1.

La celelalte probe se observă că, în general, leşiere-standard este cu atît mai puţin eficientă (valori cr. $r_{T/F}$ mici), cu cît probele înainte de leşiere conţin, pe de o parte, mai puţin rutil şi Fe^0, iar pe de altă parte mai mult ilmenit, α-Fe_2O_3 şi Fe_3O_4.

Analizele difractometrice fiind doar calitative, desigur, nu se poate aştepta la un paralelism cantitativ între valorile I/I_0 obţinute din diagramele difractometrice şi rezultatele leşierilor.

b. Extracţiile (leşierile) cu HCl au dat, în marea majoritate a cazurilor, rezultate mai favorabile, în unui raport r_1 (echivalent-gram HCl la 1 atom-gram Fe) prea mic; aceasta a dus uneori, mai cu seamă la durate de fierbere sub reflux prelungite, la consumarea totală a HCl în atacul TiO_2, urmată de descompunerea termică datorată supraîncălzirilor locale:

$$2FeCl_3 . nH_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCl + (2n - 3)H_2O$$

provocînd insolubilizarea clorurii de fier formate iniţial; Fe_2O_3 astfel insolubilizat nu mai era dizolvat de HCl pus în libertate prin hidroliza $TiCl_6$ H_2 şi nici de cel degajat în descompunerea termică menţionată. Aşa se explică valoarea mai mică a lui cr. $r_{T/F}$ la proba *321-AR*, decît la *321-R*, la *408-BR*, decît la proba *408-R*.

Leşierile în autoclavă nu au dat rezultate mai bune decît cele făcute prin fierbere sub reflux, la un raport

Tabelul 1

DATELE DE DIFRACTIE CU RAZE X ALE UNOR PROBE TITANIFERE

Nr. crt.	Simbolul probei	Constituenți mineralogici (faze cristaline identificate)									
		$FeTiO_3$ (ilmenit)		TiO_2 – rutil		σ-Fe_2O_3 (hematită)		Fe_3O_4 (magnetită)		Fe° (metalic)	
		dA°	I/I_0	dA°	I/I_0	dA°	I/I_0	dA°	I/I_0	dA°	I/I_0
1	**321**	...		3,23	45						
				1,68	15		...		...	2,02	100
2	**391**	...		3,25	22		...	2,52	7	2,03	100
				1,68	9						
3	**419-PR**	...		3,23	100		...		...	2,02	25
				1,68	40						
4	**406**	2,76	25	3,24	100		...		...	2,02	10
				1,68	40						
5	**424-PR**	2,74	64	3,24	100		...		...	2,03	5
		1,72	7	1,68	23						
6	**428-PR**	2,75	45	3,24	100		...		...	2,03	10
		1,71	11	1,68	40						
7	**417**	2,74	100	3,24	15		...	2,54	12	...	
		1,72	15								
8	**421-PR**	2,70	60	3,23	100		...		...	2,02	13
		1,72	25	1,68	20						
9	**422-PR**	2,74	40	3,24	40		...		...	2,02	100
		1,72	10	1,68	20						
10	**404**	2,74	100	3,24	30		...		...	...	
		1,72	30	1,68	20						
11	**423-PR**	2,74	19	3,24	100		...		...	2,03	9
		1,72	8	1,68	15						
12	**405**	2,74	100	3,23	10		...		...	...	
		1,72	25	1,68	5						
13	**407**	2,74	100	...			...	2,53	40	...	
		1,72	30								
14	**420-PR**	2,74	100	3,23	90		...		...	2,02	5
		1,72	70	1,68	60						
15	**RV-1**	2,74	67	3,24	14	2,69	22		...	2,02	16
		1,72	60	...	...	2,19	13	2,96	19	...	...
16	**410**	2,74	100	...			...	2,53	60	...	
		1,72	15								
17	**414**	2,74	100	3,23	30	2,70	35	2,53	65	...	
		1,72	35								
18	**412**	2,74	100	3,23	25		...	2,53	45	...	
		1,72	90								
19	**408-RAE**	2,73	12	3,23	100		...		...	...	
				1,68	45						
20	**416**	2,74	100	...			...		...	...	
		1,72	9	...			...		...	...	
21	**418**	2,74	100	...			...		...	...	
		1,72	25								
22	**413**	2,74	100	3,23	8		...		...	...	
		1,72	30								
23	**427**	2,74	92	3,24	20		...			...	
		1,72	100					2,96	11		
24	**411**	2,73	100	3,23	13		...		...	...	
		1,72	45								
25	**Ch-76**	2,74	100	3,24	30	2,69	30		...	...	
		1,72	100								
26	**Ch-76-AR**	2,72	70	3,24	100		...		...	...	
		1,70	45	1,68	45						
27	**406-AR**	2,73	7	3,22	100		...		...	...	
				1,68	35						
28	**407-R**	2,72	65	3,24	100	2,69	70		...	...	
				1,68	45						
29	**407-AR**	2,74	10	3,23	85	2,69	8		...	...	
				1,68	35						
30	**408-R**	2,73	5	3,23	100	2,69	2		...	...	
				1,68	20						
31	**409**	2,73	10	3,22	100	2,69	12		...	...	
				1,68	45						
32	**427-R**	2,74	80	3,24	100	2,70	60		...	...	
		1,72	30	1,68	40	2,21	16				
33	**427-BR**	2,74	100	3,24	43	2,71	18		...	...	
		1,72	45	1,68	34						
34	**419-PRR**	...		3,23	100		...		...	...	
				1,68	60						
35	**Ch-76-CR**	...		3,24	100		...		...	...	
				1,68	50						
36	**Rutil natural (Australia)**	...		3,23	100		...		...	...	
				1,68	10						
37	**Ilmenit (U.R.S.S.)**	2,74	100	3,24	9	2,70	30		...	...	
				1,72	19						

Tabelul 2

LEȘIERILE EFECTUATE ȘI REZULTATELE LOR

Nr. crt.	Proba supusă leșierii				Leșierea efectuată	Produsul leșierii				cr. $r_{T/F}$ [4]	−63 μ %
	simbolul	compoziția, %				simbolul	compoziția, %				
		Fe	TiO_2	$r_{T/F}$ [1]			Fe	TiO_2	$r_{T/F}$ [1]		
1	**321**	37,5	55,5	1,48	Leșiere-standard; $r_1^2 = 4,97$ 3 h fierbere sub reflux cu HCl 8 n; L: S[3] = 2,3; $r_1 = 2,8$	**321-R**	3,32	87,3	26,3	17,77	
					8 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 5; $r_1 = 4,53$	**321-AR**	4,7	80,0	16,9	11,42	
						321-BR	2,63	88,8	33,8	22,83	28,2
2	**391**	34,2	49,7	1,45	Leșiere-standard; $r_1 = 5,44$ 2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 2,98$	**391-R**	4,5	77,9	17,4	12,0	
						391-BR	2,21	76,3	34,6	23,8	
3	**419-PR***	21,0	52,8	2,52	Leșiere-standard; $r_1 = 8,87$ 2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 4,86$	**419-PRR**	6,1	77,6	12,7	5,06	11,5
						419-PRBR	4,2	88,7	20,1	7,98	10,7
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 4,86$	**419-PRCR**	1,9	90,5	48,4	19,2	
4	**406**	20,4	42,9	2,10	Leșiere-standard; $r_1 = 9,13$ 2×0,5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3 $r_1 = 5,0$	**406-R**	9,0	74,9	8,3	3,97	
						406-BR	3,5	81,8	23,4	11,15	
					3×5 h autoclavare la 150°C, cu HCl azeotrop; L: S = 3 $r_1 = 5,0$	**406-A'R**	2,8	92,3	33,0	15,7	
					2×4 h autoclavare la 150°C, cu HCl azeotrop; L: S = 5 $r_1 = 8,33$	**406-AR**	1,19	87,0	73,3	34,9	
5	**424-PR**	25,2	51,9	2.06	Leșiere-standard; $r_1 = 7,39$ 2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 4,05$	**424-PRR**	11,1	67,6	6,1	2,96	
						424-PRBR	9,3	83,4	9,0	4,37	8,0
6	**428-PR***	21,1	52,8	2,51	Leșiere-standard; $r_1 = 8,83$ 2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 4,83$	**428-PRR**	12,1	75,6	6,25	2,49	10,5
						428-PRBR	5,36	79,7	14,9	5,94	16,3
					8 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 4,83$	**428-PRCR**	3,13	83,6	26,7	10,64	
7	**417**	27,6	41,6	1,51	Leșiere-standard; $r_1 \times 6,75$ 2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 3,77$	**417-R**	22,2	62,0	2,8	1,85	
						417-BR	22,5	72,0	3,2	2,12	
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 3,77$	**417-CR**	7,0	80,0	11,32	7,50	
8	**421-PR**	22,2	43,2	1,95	Leșiere-standard; $r_1 = 3,39$ 1 + 1,5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3 $r_1 = 4,59$	**421-PRR**	18,7	65,6	3,52	1,81	
						421-PRBR	6,8	73,2	10,7	5,49	
9	**422-PR**	24,2	42,3	1,75	Leșiere-standard; $r_1 = 7,69$ 2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3 $r_1 = 4,22$	**422-PRR**	20,4	62,3	3,06	1,75	
						422-PRBR	12,3	72,1	5,85	3,34	
10	**404**	30,5	45,0	1,48	Leșiere-standard; $r_1 = 6,11$ 4 h fierbere sub reflux cu.HCl azeotrop; L: S = 2,5; $r_1 = 2,79$	**404-R**	29,3	53,1	1,81	1,22	
						404-AR	25,2	58,3	2,31	1,56	
11	**423-PR**	22,2	58,9	2,66	Leșiere-standard; $r_1 = 8,39$ 2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 4,59$	**423-PRR**	16,7	66,4	3,97	1,49	
						423-PRBR	8,3	87,5	10,5	3,95	
12	**405**	32,6	43,5	1,33	Leșiere-standard; $r_1 = 5,71$ 2×0,5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3 $r_1 = 3,13$	**405-R**	27,3	53,5	1,96	1,47	
						405-BR	20,8	53,8	2,59	1,95	
					3 + 5 h autoclavare la 150°C, cu HCl azeotrop; L: S = 5; $r_1 = 5,22$	**405-AR**	2,0	89,6	44,8	33,7	
					2×4 h autoclavare la 150°C, cu HCl azeotrop; L: S = 3 $r_1 = 3,13$	**405-A'R**	3,2	84,7	23,8	17,9	
13	**407**	27,8	40,3	1,45	Leșiere-standard; $r_1 = 6,7$ 2×0,5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; $r_1 = 3,67$	**407-R**	30,7	57,4	1,87	1,29	
						407-BR	24,1	53,3	2,21	1,52	
					4 h autoclavare la 150°C, cu HCl azeotrop + 4 h autoclavare la 150°C cu HCl 1,26 N; L: S = 5; $r_1 = 6,2$	**407-AR**	12,2	67,6	54,5	3,82	

Tabelul 2 *(continuare)*

Nr. crt.	Proba supusă leşierii				Leşierea efectuată	Produsul leşierii				4) cr. $r_{T/F}$	−63μ (%)
	simbolul	compoziţia, %				simbolul	compoziţia, %				
		Fe	TiO_2	1) $r_{T/F}$			Fe	TiO_2	1) $r_{T/F}$		
					2×4 h autoclavare la 150°C cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 3,67	**407-AR**	1,4	83,8	59,84	41,27	
14	**420-PR**	22,8	43,7	1,92	Leşiere-standard; r_1 = 8,16	**420-PRR**	24,9	60,2	2,41	1,26	
					2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 4,47	**420-PRBR**	19,0	68,8	3,62	1,89	
15	**RV-1**	28,1	35,4	1,26	Leşiere-standard; r_1 = 6,63	**RV-1-R**	27,2	42,1	1,55	1,23	
					2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 3,63	**RV-1-BR**	19,2	48,7	2,54	1,64	
					2×4 h autoclavare la 150°C cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 3,63	**RV-1-AR**	10,3	66,6	6,46	5,13	
16	**410**	28,3	39,6	1,40	Leşiere-standard; r_1 = 6,58	**410-R**	30,0	51,5	1,72	1,23	
					2×0,5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 3,60	**410-AR**	24,4	47,7	1,96	1,40	
17	**414**	25,9	39,5	1,52	Leşiere-standard; r_1 = 7,18	**414-R**	29,4	49,2	1,68	1,11	
18	**412**	21,7	33,8	1,56	Leşiere-standard; r_1 = 8,59	**412-R**	29,9	51,7	1,73	1,11	
19	**408-RAE**	4,9	61,8	12,7	Leşiere-standard; r_1 = 38	**408-R**	6,3	88,7	14,02	1,10	
					2×0,5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 20,8	**408-BR**	8,3	77,5	9,4	0,74	
					2×4 h autoclavare la 150°C cu HCl azeotrop; L: S = 5; r_1 = 34,7	**408-AR**	1,45	76,3	52,7	4,15	
20	**416**	26,9	39,2	1,46	Leşiere-standard; r_1 = 6,9	**416-R**	31,07	49,72	1,6	1,09	
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 3,62	**416-BR**	5,99	81,35	13,6	10,46	
21	**418***	27,9	40,6	1,45	Leşiere-standard; r_1 = 6,67	**418-R**	30,8	48,3	1,57	1,08	4,3
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 3,66	**418-BR**	11,4	75,5	6,63	4,57	
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3,5 r_1 = 4,27	**418-CR**	3,4	82,3	24,2	16,68	29,0
22	**413**	25,8	43,0	1,67	Leşiere-standard; r_1 = 7,22	**413-R**	28,9	51,4	1,78	1,07	
23	**427***	27,1	42,9	1,58	Leşiere-standard; r_1 = 6,87	**427-R**	30,9	50,6	1,64	1,04	4,2
					1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 1,5 + 1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 1,75; L: S global = = 3,25; r_1 = 4,08	**427-BR**	24,9	47,2	1,90	1,20	7,9
					8 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3,75; r_1 = 4,71	**427-CR**	9,7	70,7	7,3	4,62	27,9
24	**411**	15,56	32,8	2,11	Leşiere-standard; r_1 = 11,9	**411-R**	16,65	36,3	2,18	1,03	
25	**Ch-76**	35,3	49,3	1,40	Leşiere-standard; r_1 = 5,27	**Ch-76-R**	33,5	52,3	1,59	1,14	
					2×4 autoclavare la 150°C cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 2,89	**Ch-76-AR**	15,6	69,3	4,45	3,18	
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 4; r_1 = 3,84	**Ch-76-BR**	10,4	79,8	7,65	5,46	7,59
					2×4 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 2,89	**Ch-76-CR**	13,9	67,9	4,9	3,56	11,7
					2×1 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 3; r_1 = 2,89	**Ch-76-DR**	28,9	54,9	1,9	1,36	
					3 × 5 h fierbere sub reflux cu HCl azeotrop; L: S = 6; r_1 = 5,8	**Ch-76-FR**	5,9	84,7	14,4	9,06	

* Fracţiune fină,— 63 μ la unele probe înainte de leşiere: **419-PR** 37,8%
428-PR 26,6%
418 15,3%
427 14,5%

1) $r_{T/F}$ = %TiO_2/%Fe — un indicator al calităţii produsului sub aspectul îndepărtării compuşilor de Fe şi al îmbogăţirii în TiO_2;
2) r_1 = echivalent-grame acid/atom-grame Fe (din produsul supus leşierii);
3) L:S = ml acid (în total) /g probă titaniferă;
4) cr. $r_{T/F}$ = $r_{T/F}$ după leşiere/ $r_{T/F}$ înainte de leşiere;

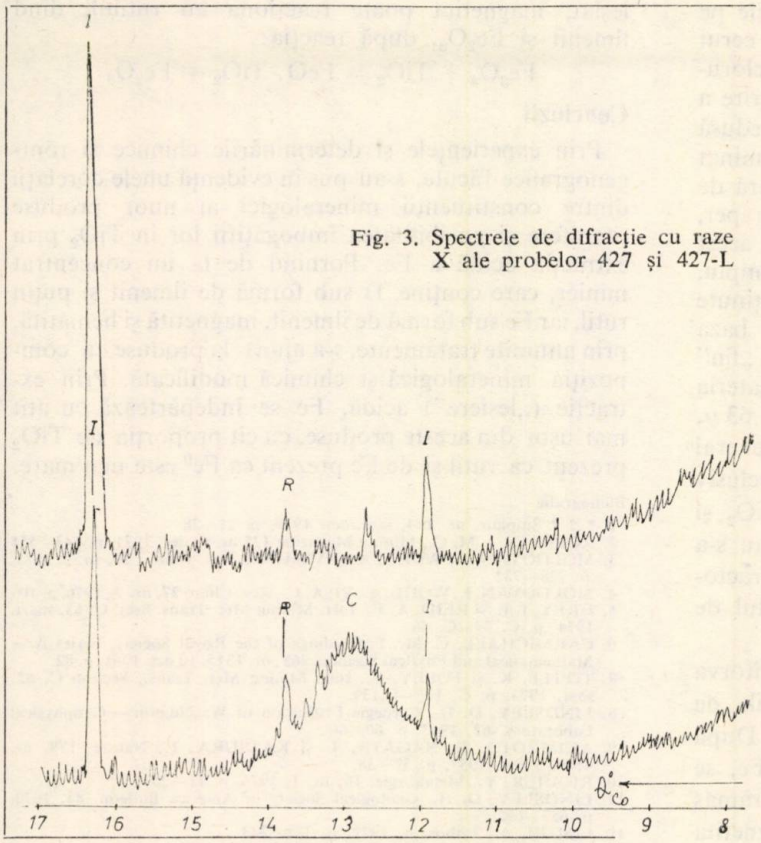


Fig. 3. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor 427 și 427-L

r_1 aproximativ egal și la aceeași durată a extracției (proba *Ch-76*, față de *Ch-76-CR*).

c. La probele *406*, *419-PR*, *421-PR*, *422-PR*, *423-PR*, *424-PR*, *428-PR* și *RV-1* s-a realizat prin fierbere sub reflux cu HCl azeotrop, timp de numai 1—2,5 h (în general 2 h), o îndepărtare a Fe corespunzătoare unei creșteri a raportului $r_{T/F}$ de 3,3 (la proba *422-PR*) — 11,1 (la *406*) ori, față de cr. $r_{T/F}$ prin leșierea-standard; aceasta reprezintă o creștere cu 48% (la *424-PR*) pînă la 203% (la proba *421-PR*) a valorii cr. $r_{T/F}$.

Aceste 8 probe se deosebesc, deci, din punctul de vedere al extractibilității Fe, de celelalte, sub următoarele aspecte:

1) de probele *321* și *391*, prin aceea că cr. $r_{T/F}$ la leșierea-standard are o valoare mult mai modestă (cel mult 5,06, față de 17,8, respectiv 12,0);

2) de concentratul titanifer minier inițial, *Ch-76* și de restul probelor, prin aceea că, la acestea din urmă, prin fierbere sub reflux, cu HCl azeotrop, timp de două ore, se ajunge la cr. $r_{T/F}$ de cel mult 2,12 (proba *417*), care reprezintă o creștere de numai 15% față de cr. $r_{T/F}$ obținut prin leșiere-standard.

Din punctul de vedere al analizei calitative prin difracție cu raze X, cele 8 probe se deosebesc:

— de cele de la punctul 1, prin aceea că au un conținut de Fe^0 mult mai mic;

— de concentratul titanifer și de restul probelor de la punctul 2) prin aceea că conțin Fe numai sub formă de Fe^0 și ilmenit, iar nu ca hematită și/sau magnetită.

d. Probele la care extracția prin fierbere sub reflux (respectiv autoclavarea), timp de 8 ore, cu HCl azeotrop, a dus la o creștere a raportului $r_{T/F}$ de 10,6—23,8 (34,9) ori, furnizînd produse cu 2,0 (1,2) — 3,4% Fe și 82,3—92,3% TiO_2 ($r_{T/F}$ = = 23,8 — 48,4) sînt: *321*, *391*, *405*, *406*, *418*, *419-PR* și *428-PR*.

Valorile menționate au fost obținute la rapoarte $r_1 \ll 5$ și L: S în general de 3: 1, cu excepția probelor *321-BR*, la care leșierea s-a făcut cu L: S = 5: 1 (r_1 = 4,53) și *418-CR*, la care L: S = 3,5 : 1 (r_1 = 4,27). În paranteză figurează conținutul de Fe = = 1,2% și cr. $r_{T/F}$ = 34,9, de la proba *406-AR* obținută cu L: S = 5: 1 și r_1 = 8,33. Se menționează, de asemenea, proba *405-AR*, cu 2,0% Fe și 89,6% TiO_2 (cr. $r_{T/F}$ = 33,7), obținută cu L: S = 5: 1, r_1 = 5,22 (tot cu HCl azeotrop, după 8 ore de autoclavare, la 150°C).

Sub aspectul analizei calitative cu raze X, aceste probe posedă caracteristica comună de a fi lipsite de hematită și magnetită.

Spre deosebire de aceste probe, ilmenitul netratat *Ch-76* (conținînd atît hematită, cît și magnetită) a dat după 8 ore de fierbere cu HCl azeotrop, cu L: S = 6: 1, un produs *Ch*-76-FR, care mai avea 5,9% Fe și 84,7% TiO_2 ($r_{T/F}$ = 14,4), realizîndu-se o creștere a cr. $r_{T/F}$ (față de $r_{T/F}$ de la leșierea standard) de numai 9,06.

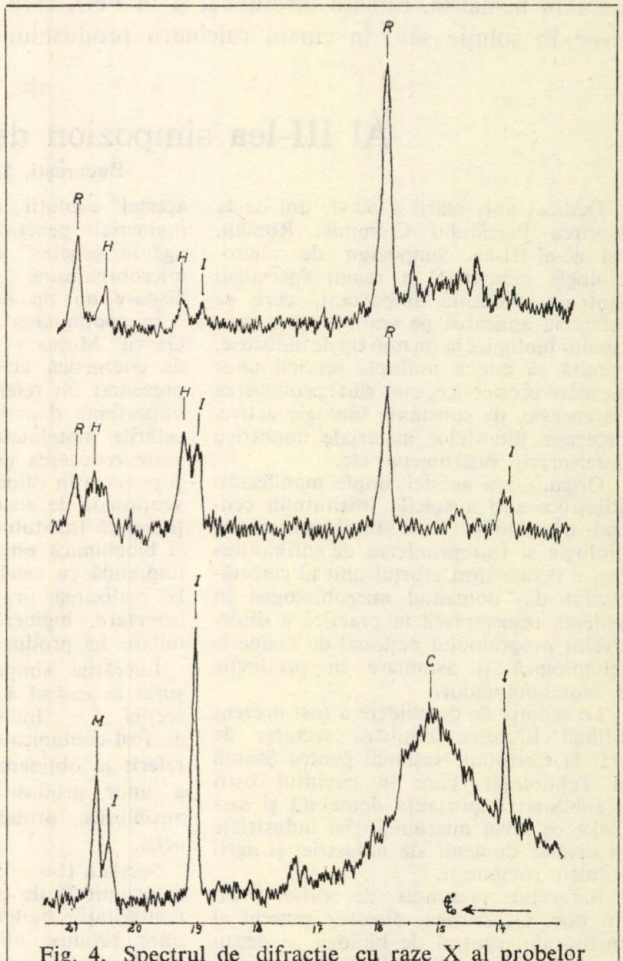


Fig. 4. Spectrul de difracție cu raze X al probelor *407*, *407—R* și *407—AR*

e. Avîndu-se în vedere că una dintre condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească „rutilul sintetic" cerut ca materie primă pentru fabricarea $TiCl_4$ prin clorurare în strat fluidizat şi pentru pastele de acoperire a electrozilor de sudură este şi proporţia cît mai redusă a fracţiunilor granulometrice fine, s-a determinat fracţiunea de $-63\ \mu$ a unor probe. Într-o mostră de rutil natural din Australia, luată ca punct de reper, fracţiunea de $-63\ \mu$ a fost de 0,12%. Faţă de acest produs cu calităţi extrem de avantajoase (de exemplu, conţinutul de Fe de aproximativ 1%), probele obţinute de autori, în cadrul experienţelor ce stau la baza acestui articol, conţin în general proporţii de „fin" mai mari (coloana 6. din tabelul 2). Chiar materia primă (= concentrat titanifer minier) are 3,6%—$63\ \mu$, şi acest conţinut de fracţiune fină creşte în general pe măsură ce, prin diverse tratamente, inclusiv leşieri, se obţin produse tot mai bogate în TiO_2 şi cu Fe mai puţin. Din acest punct de vedere nu s-a observat vreo legătură între caracteristicile difractometrice ale probelor înainte de leşiere şi gradul de dezintegrare fizică, în urma leşierii.

f. Prin analiza difractometrică calitativă a cîtorva probe leşiate (fig. 4), s-au urmărit modificările de constituenţi ce au loc prin extracţia acidă a Fe. După cum era de aşteptat, pe măsura îndepărtării Fe, se produce în general o îmbogăţire a produsului rămas în rutil; Fe°, dacă era prezent, dispare; magnetita trece în hematită, rămasă insolubilă, şi în FeO, care trece în soluţie sau, în cursul calcinării produsului leşiat, magnetita poate reacţiona cu rutilul, dînd ilmenit şi Fe_2O_3, după reacţia:

$$Fe_3O_4 + TiO_2 = FeO.\ TiO_2 + Fe_2O_3$$

Concluzii

Prin experienţele şi determinările chimice şi röntgenografice făcute, s-au pus în evidenţă unele corelaţii dintre constituenţii mineralogici ai unor produse titanifere şi posibilitatea îmbogăţirii lor în TiO_2 prin extracţia acidă a Fe. Pornind de la un concentrat minier, care conţine Ti sub formă de ilmenit şi puţin rutil, iar Fe sub formă de ilmenit, magnetită şi hematită, prin anumite tratamente, s-a ajuns la produse cu compoziţia mineralogică şi chimică modificată. Prin extracţie („leşiere") acidă, Fe se îndepărtează cu atît mai uşor din aceste produse, cu cît proporţia de TiO_2 prezent ca rutil şi de Fe prezent ca Fe^0 este mai mare.

Bibliografie

1. * * * Sulphur, nr. 144, sept./oct. 1979, p. 21—28
2. ROBERTS, J. M. C., Mining Magazine **125** nr. 6, dec. 1971, p. 543—551
3. MOLDOVAN, I., WOHL, A. şi VIŞA, C., Rev. Chim., **26**, nr. 9, 1975, p. 728—732
4. MOLDOVAN, I., WOHL, A., VIŞA, C., Rev. Chim, **27**, nr. 2, 1976, p. 109
5. GREY, I. E. şi REID, A. F., Inst. Mining Met. Trans. Sect. C, **83**, mart. 1974, p. C. 39—C. 46
6. CARMICHAEL, C. M., Proceedings of the Royal Society, Series A — Mathematical and Physical Sciences **263**, nr. 1315, 10 oct. 1961, p. 82.
7. TITTLE, K. şi FOLEY, E., Inst. Mining Met. Trans., Section C, **82**, sept. 1973, p. C. 135—C.139.
8. LINDSLEY, D. H., Carnegie Institution of Washington — Geophysical Laboratory, **62**, 1963, p. 60—66
9. AKIMROTO, S., NAGATA, T. şi KATSURA, T., Nature, **179**, nr. 4549, 5 ian. 1957, p. 37—38.
10. RIQUIER, Y., Metallurgie, **16**, nr. 1, 1976, p. 11—25
11. LINDSLEY, D. H., Geological Society of America Bulletin, **84**, 1973, p. 657—662
12. LIMDH, A., Lithos, **5**, 1972, p. 325—343
13. LINDSLEY, D. H. şi LINDH. A., Lithos, **7**, 1974, p. 65—68
14. GREY, J. E., Mineralogist, **60**, 1975, p. 898—906

Intrat în redacţie: 16. XII. 1980

* * *

Al III-lea simpozion de microbiologie industrială

Bucureşti, 12—13 iunie 1981

Dedicat aniversării a 60 de ani de la făurirea Partidului Comunist Român, cel de-al III-lea Simpozion de microbiologie industrială a reunit specialişti dintr-un domeniu important, care se referă la aplicarea pe scară largă a proceselor biologice la un nou tip de industrie, menită să aducă multiple servicii unor sectoare economice, cum sînt: producerea de energie, de substanţe biologic active, protecţia diferitelor materiale împotriva deteriorării microbiene etc.

Organizarea acestei ample manifestări ştiinţifice sub auspicile Institutului central de chimie, Institutului central de biologie şi Întreprinderea de antibiotice-Iaşi a demonstrat efortul unit al cercetătorilor din domeniul microbiologiei în vederea transpunerii în practică a directivelor programului naţional de inginerie tehnologică şi asimilare în producţie a biotehnologiilor.

La şedinţa de deschidere a fost prezent Mihail Florescu ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, care în cuvîntul rostit a subliniat importanţa deosebită şi sarcinile ce revin microbiologiei industriale în diverse domenii ale industriei şi agriculturii româneşti.

Referatul prezentat de către prof. dr. doc. G. Zarnea, director general al Institutului central de biologie şi decan al Facultăţii de biologie din Bucureşti a reliefat aspecte semnificative ale evoluţiei microbiologiei. Evenimentul marcant al acestei evoluţii îl constituie apariţia ingineriei genetice, a aşa-numitului „geniu genetic" capabil să creeze noi microorganisme „programate" să desfăşoare un tip de activitate utilă.

În continuarea şedinţei de deschidere Gavril Musca — directorul Institutului de energetică chimică şi biochimică a prezentat un referat în care a subliniat importanţa deosebită pe care o au cercetările biotehnologice în ceea ce priveşte reducerea consumurilor energetice şi punerea în valoare a unor surse neconvenţionale de energie. Referatul a menţionat că Institutul de energetică chimică şi biochimică este chemat să contribuie împreună cu celelalte institute de profil la realizarea programului prioritar de cercetare, inginerie tehnologică şi asimilare în producţie a biotehnologiilor.

Lucrările simpozionului s-au desfăşurat în cadrul a cinci secţii. În cadrul secţiei I — „Industria de biosinteză" au fost comunicate 75 de lucrări care s-au referit la obţinerea pe scară industrială a unor produse importante: enzime, antibiotice, proteine, vitamine, aminoacizi.

Secţia a II-a — „Industria alimentară" a întrunit 25 de comunicări privind particularităţile biotehnologice ale fabricării unor produse alimentare şi îmbunătăţirea calităţii acestora. Domeniul privind elaborarea unor tehnologii microbiene în industria extractivă a fost abordat în cadrul secţiei a III-a. Referatul prezentat, cît şi cele 10 lucrări au scos în evidenţă stadiul actual şi perspectiva folosirii polizaharidelor bacteriene în creşterea gradului de recuperare a ţiţeiului. Comunicările au oferit date interesante privind obţinerea, caracterizarea şi testarea în pilot a noilor biotehnologii.

Referatul şi cele 11 comunicări susţinute în secţia a IV-a „Surse noi de energie" s-au referit la avantajele utilizării filierei biochimice de producere a biocombustibililor, subliniindu-se oportunitatea folosirii microorganismelor în vederea creşterii randamentelor tehnologiilor elaborate.

În cadrul secţiei a V-a „Deteriorarea microbiană a materialelor" au fost susţinute 20 de comunicări care au prezentat limitele şi perspectivele privind combaterea biodeteriorării unor produse din diferite industrii.

De asemenea au fost organizate trei mese rotunde avînd ca tematică: bioingineria, protecţia materialelor şi produselor împotriva deteriorării microbiene, incidenţa mucegaiurilor în produsele alimentare. Din discuţiile purtate s-a desprins necesitatea unei colecţii naţionale de microorganisme.

Nivelul ştiinţific al lucrărilor prezentate a demonstrat încă o dată oportunitatea abordării cercetărilor de microbiologie industrială şi a orientărilor spre obiective majore ale economiei naţionale.

FLORICA MACOVEI şi R. GIURCĂ

MIHAI CRUCEANU
EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE

Proprietăți electrocatalitice ale zeoliților sintetici

I. Reducerea oxigenului pe site moleculare tip A

C.Z. 661.183.6

Lucrarea cuprinde rezultate preliminare referitoare la comportarea în pile de combustie alcaline metanol-oxigen a catozilor din site moleculare tip Na Ag A. Se constată că randamentul este funcție de valoarea raportului SiO_2: Al_2O_3 din compoziția sitei și se formulează ipoteza de a găsi, pe această cale, noi posibilități de cercetare în domeniul sitelor moleculare.

The preliminary results related to the behaviour of molecular sieve cathodes type NaAgA in methanol — oxygen alkaline combustion cells are presented. It has been found that the yield depended on the value of SiO_2: Al_2O_3 ratio in the sieve composition. The hypothesis of finding in this way new possibilities of investigation in the molecular sieve field is suggested.

Работа содержит предварительные результаты, относящиеся к поведению в щелочных метанол-кислородных элементах сгорания катодов из молекулярных сит типа NaAg A. Констатировано, что выход зависит от соотношения $Si_tO_2 : Al_2O_3$ в сите и сформулирован гипотез о новых направлениях исследования молекулярных сит.

Aprofundarea cunoștințelor referitoare la proprietățile fizico—chimice ale sitelor moleculare zeolitice, a avut ca rezultat atît diversificarea utilizării lor din domenii de bază, cum sînt adsorbția și cataliza, cît și găsirea unor domenii noi, ca, de exemplu, acela al condiționării detergenților. Cu toate progresele mari din domeniul teoriei și al tehnologiei catalizatorilor zeolitici, totuși, proprietățile electrocatalitice ale sitelor moleculare nu au reținut atenția cercetătorilor.

În lucrare se prezintă rezultatele unor cercetări preliminare referitoare la reducerea electrocatalitică a oxigenului pe site moleculare de tip A în formă argint.

Partea experimentală

Cercetarea a fost efectuată pe o pilă de combustie alcalină metanol-oxigen (fig. 1), care a fost echipată cu un catod confecționat din sită moleculară sub formă pulverulentă. Deoarece stabilitatea sitelor moleculare în mediu puternic alcalin este redusă [1, 2], a fost folosită ca electrolit însăși soluția-mumă rezultată la sinteza și cristalizarea produsului. Din acest motiv, pentru a avea un electrolit cu un conținut în NaOH apropiat de 6M [3, 4] care asigură o bună conductibilitate electrică, sinteza a fost efectuată cu compoziții inițiale plasate în zona puternic alcalină a domeniului de formare a sitelor moleculare tip A (fig. 2). După terminarea cristalizării, pulberea microcristalină a fost separată prin filtrare, spălată, uscată și, printr-un proces de schimb ionic, a fost trecută în formă de argint [5, 6]. După spălare și uscare, pulberea a fost introdusă în portcatod (fig. 1 *b*) între două site metalice indiferente din punct de vedere catalitic, care asigurau contactul electric. Stratul pulverulent, avînd grosimea de 3,5—4,0 mm, a fost realizat de fiecare dată din aceeași cantitate de

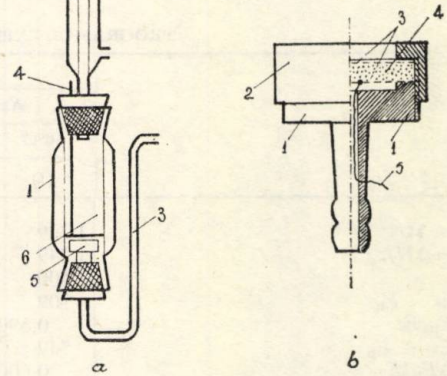


Fig. 1: *a*. Pila de combustie:

1 — manta de încălzire; *2* — refrigerent; *3* — alimentare cu oxigen; *4* — anod; *5* — portcatod; *6* — electrolit.

b. Portcatod:

1 — corp electroizolant; *2* — capac; *3* — sită metalică; *4* — zeolit pulverulent; *5* — conductor.

Prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. EVELINE POPOVICI și chim. AURELIA VASILE, Institutul politehnic „Gh. Asachi", Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

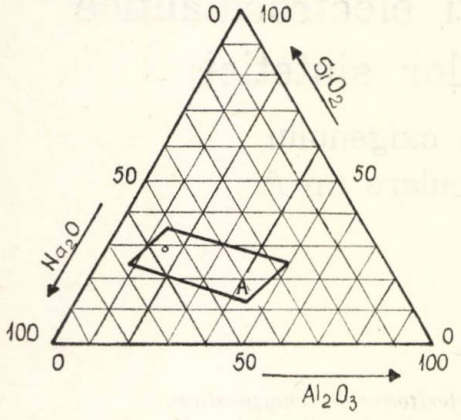


Fig. 2. Domeniul de formare a sitelor moleculare de tip A:
0 – compoziția chimică inițială a mediului de sinteză folosit.

substanță (1,0±0,1 g), fără consolidare prin presare și fără tratament de hidrofobizare.

După cum s-a menționat, drept electrolit a fost folosită soluția-mumă de la cristalizare, deoarece aceasta se găsește în echilibru chimic cu pulberea zeolitică testată și nu favorizează apariția unor fenomene secundare de degradare alcalină, care să se suprapună peste fenomenul urmărit. În electrolit s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de carburant pînă la obținerea concentrației de 3 M metanol.

Anodul a fost format fie dintr-o foaie de platină, fie dintr-o sită metalică platinată. În ambele cazuri, rezultatele au fost aceleași. Celula a fost termostatată și alimentată cu oxigen la presiune controlată, pînă la 60–70 mm H_2O, la care stratul catodic era străpuns și începea barbotarea, care perturba funcționarea normală a pilei. Măsurarea tensiunii s-a făcut cu un voltmetru electronic.

Rezultate și interpretări

Deoarece scopul lucrării nu a fost realizarea unui catod de performanță, ci punerea în evidență a proprietăților electrocatalitice a zeolitului, aprecierea cantitativă a curbelor de descărcare nu s-a făcut după metoda Gilvarry-Sghlaghter, ci numai pe baza acelor valori care derivă direct din mărimile termodinamice ale reacției [3, 4, 7], și anume:

– randamentul termodinamic, η_t;
– factorul termodinamic de conversie, ν;
– factorul de pierderi prin polarizare, μ;
– randamentul electric, ε;
– randamentul de conversie, η_c;
– randamentul real al pilei, η_r.

Din experiențe prealabile s-a constatat că asupra mărimilor termodinamice ale reacției din pilă ar putea influența atît compoziția chimică a sitei moleculare, exprimată prin valoarea raportului molar SiO_2/Al_2O_3 și a conținutului în argint, cît și temperatura. Confecționarea catodului sub formă de pulbere neconsolidată face ca presiunea oxigenului să aibă o influență neglijabilă, ca urmare a ușurinței cu care este străpuns stratul de pulbere și care împiedică formarea zonelor de contact trifazic caracteristice electrozilor de gaz. Pentru a pune în evidență intensitatea acestor influențe, s-a folosit un program de experiențe factoriale de tipul 2^3, în care s-a considerat influența următorilor parametri: raportul molar SiO_2/Al_2O_3, concentrația în argint și temperatura. Pentru aceasta, dintre produsele sintetizate au fost selectate site moleculare de tip A, cu raportul molar SiO_2/Al_2O_3 cuprins între 1,80 și, respectiv, 2,04, iar din fiecare produs prin schimb ionic au fost obținuți catalizatori cu 1% Ag și, respectiv, 5% Ag. Programul experiențelor și rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Interpretarea rezultatelor pe baza testului Fischer-Snedecor [9] a condus la datele din tabelul 2. Din tabel se constată că asupra factorului termodinamic de conversie a energiei chimice în energie electrică, compoziția chimică a sitei moleculare, exprimată prin raportul molar SiO_2/Al_2O_3, exercită o influență deosebit de puternică ($F_{calculat} = 169$ față de $F_{tabelat} = 7{,}71$); de asemenea, o influență semnificativă manifestă și temperatura, în timp ce influența conținutului în Ag se găsește la limita pragului de semnificație ($F_{calculat} = 7{,}38$, față de $F_{tabelat} = 7{,}71$).

Tabelul 1

PROGRAMUL EXPERIENȚELOR ȘI REZULTATELE OBȚINUTE*

	$SiO_2 : Al_2O_3 = 1{,}80$				$SiO_2 : Al_2O_3 = 2{,}04$			
	Ag = 1%		Ag = 5%		Ag = 1%		Ag = 5%	
	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C
	(1)	*a*	*b*	*ab*	*c*	*ac*	*bc*	*abc*
$E_i = -\Delta G/z \cdot F$	1 209	1207	1 209	1207	1209	1207	1 209	1 207
$E_T = -\Delta H/z \cdot F$	1 249	1246	1 249	1246	1249	1246	1 249	1 246
E_0	500	560	620	720	930	1025	950	1 050
$\Delta E_p = E_i - E_0$	709	647	589	487	279	182	259	157
$\mu = E_T/E_i$	0,590	0,533	0,488	0,404	0,231	0,151	0,214	0,130
$E_u = E_T - E_0$	749	686	629	526	319	221	299	196
$\nu = \Delta E_u/E_T$	0,600	0,650	0,504	0,421	0,256	0,177	0,240	0,157
$\varepsilon = 1 - \mu$	0,410	0,467	0,512	0,596	0,769	0,849	0,786	0,870
$\eta_T = E_i/E_T$	0,968	0,968	0,968	0,968	0,968	0,968	0,968	0,968
$\eta_C = E_0/E_T$	0,400	0,450	0,496	0,576	0,745	0,824	0,760	0,844
$\eta_r = \eta_S \cdot \varepsilon$	0,396	0,452	0,495	0,575	0,742	0,820	0,760	0,830

*) E_i — tensiunea ideală; E_T — tensiunea termodinamică; ΔG — valoarea entalpiei libere a reacției la temperatura de lucru a pilei; ΔH — efectul termic al reacției la temperatura de lucru a pilei; ΔE_u — pierderea termidinamică de tensiune; E_0 — valoarea tensiunii la borne pentru i = 0.

Tabelul 2

SEMNIFICAȚIA STATISTICĂ A REZULTATELOR

Randamente	Parametrii	F* calculat	F** tabelat
Randamentul electric	– raport molar SiO_2/Al_2O_3	169	
	– conținutul de argint	7,38	7,71
	– temperatura	9,48	
Randamentul real	– raport molar SiO_2/Al_2O_3	148	
	– conținutul de argint	6,25	7,71
	– temperatura	8,10	

* $F_{calc.} = \frac{\text{dispersia valorilor parametrului, cu un grad de libertate}}{\text{dispersia efectelor de interacțiune cu 4 grade de libertate}}$

** $F_{tabelat}$, valoarea critică a distribuției F la un prag de semnificație = = 0,05, pentru 1 și 4 grade de libertate $F_{0,05}^{(1,4)}$

Asupra randamentului real al pilei se regăsește aceeași pondere a gradului de semnificație a celor trei parametri considerați.

O primă interpretare a acestei comportări ar putea conduce la formularea următoare: deși ambele produse au structuri tip A și deci aceeași geometrie și aceleași dimensiuni geometrice, totuși compoziția suprafeței lor, realizată prin împletirea tetraedrilor de siliciu cu tetraedrii de aluminiu, manifestă o acțiune importantă asupra reacției de reducere electrolitică a oxigenului pe catozi din site moleculare zeolitice. În această situație, în care se constată că concentrația argintului nu manifestă o acțiune semnificativă, se pare că datorită faptului că ionii de argint au fost introduși printr-un proces de schimb ionic, înlocuind parțial ionii de sodiu asociați tetraedrilor de aluminiu din compoziția rețelei cristaline, vecinătatea mai populată cu tetraedrii de siliciu slăbește intensitatea forțelor de atracție dintre tetraedrii de aluminiu și ionii de argint asociați acestora, potențîndu-le activitatea electrocatalitică.

Corelația care se constată între compoziția structurală a sitelor moleculare și proprietățile lor electrocatalitice sugerează o nouă posibilitate de investigații atît în domeniul sitelor moleculare, cît și în acela al electrocatalizei.

Concluzii

Prin folosirea unor site moleculare de tip NaAgA, în confecționarea catodului într-o pilă alcalină metanol—oxigen, s-au pus în evidență proprietățile electrocatalitice ale acestora în electroreducerea oxigenului. De asemenea, s-a constatat o evidentă corelație între compoziția zeolitului și activitatea sa electrocatalitică, fapt care deschide posibilitatea elaborării, pe această cale, a unor metode de cercetare a sitelor moleculare. În cadrul acestei lucrări preliminare s-a formulat ipoteza că activitatea electrocatalitică a sitelor moleculare de tip NaAgA este favorizată de creșterea valorii raportului molar SiO_2/Al_2O_3.

Bibliografie

1. BRECK, D. W., Zeolite molecular sieves, John Wiley Interscience Publication, 1973.
2. POPOVICI, EV., Teză de doctorat, Universitatea „Al. I. Cuza", Iași, 1973.
3. ONACA, I., MAVRODIN, M. și SOLACOLU, I., Stud. cercet, chimice 21, nr. 7, 1968, p. 761.
4. ONICIU, L., Pile de combustie, Ed. științifică, București, 1971.
5. CRUCEANU, M. și DIMA, M., An. St. Universitatea „Al. I. Cuza", Iași, XII, nr. 2, 1966.
6. KINGTON, G. L., "The Structure and Properties of Porous Materials", London, 1958.
7. GILLVARRY, J. J. și SLARGHTER, J., Electrochim. Acta, 8, 1963, p. 711.
8. ONICIU, L., Conversie electrochimică a energiei, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977.
9. GLUCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică București, 1971.

Intrat în redacție: 20. XI. 1979

* * *

brevet

PRODUS TERMOADEZIV ȘI PROCEDEU PENTRU, OBȚINEREA ACESTUIA

BREVET R.S.R. Nr. 73350

Invenția se referă la un produs termoadeziv pe bază de copoliesteri, utilizat în industria de pielărie, a lemnului, în transporturi etc., pecum și la un procedeu de obținere a acestuia.

Procedeul descris în invenție constă în transesterificarea, respectiv reesterificarea unui amestec de dimetiltereftalat, dimetilizoftalat, dimetilsebacat, respectiv acid sebacic cu glicoli în prezență de catalizatori sau acetat de zinc la temperatura de 120 pînă la 200°C, în atmosferă de azot. Produsul rezultat se supune policondensării la temperatura de 200 pînă la 250°C, în vid de 0,3 pînă la 0,1 m, Hg.

Avantajul invenției este acela că pe o cale simplă și ușor de realizat se obțin produse termoadezive cu proprietăți superioare, cu stabilitate îmbunătățită la temperatură, lumină și agenți chimici.

Dosar Nr. 92199 Int. Cl².:Co9 J 3/16

Data înregistrării: 24.11.1977 Titular: Întreprinderea chimică „Dudești"

Data publicării: 30.03.1980

ION BALASANIAN
CONSTANTIN CALISTRU
ION GRIGORIU
ALEXANDRU STANCU
VIRGIL DANCSO

Estimarea și corelarea dependenței de temperatură a viscozității și conductibilității termice a SO_3 gazos

C.Z. 546.226 : 532.135

Se estimează pe baza literaturii viscozitatea și conductibilitatea termică a trioxidului de sulf gazos pentru intervalul 0—1800°C. Valorile obținute sînt corelate sub formă de ecuații, verificarea dependențelor făcîndu-se grafic, iar determinarea constantelor, grafic și prin regresie. Compararea ecuațiilor stabilite se face pe baza dispersiei reziduale a valorilor estimate în jurul celor date de ecuațiile stabilite. Se propun ecuații care dau valorile viscozității și conductibilității termice a trioxidului de sulf gazos pentru intervalul 0—1800°C.

Based on literature data, the viscosity and thermal conductibility of gaseous sulfur trioxide for 0—1800°C range are estimated. The values obtained are correlated under the form of equations, the checking of dependences is effected by plotting and the determination of constants is carried out by plotting and by regression. The comparison of the established equations is effected on the basis of the residual dispersion of the values estimated around those given by the established equations. The equations providing the values for the viscosity and thermal conductibility of gaseous sulphur trioxide for 0—1800°C range, are suggested.

На основе литературных данных оцениваются вязкость и теплопроводность газообразного серного ангидрида в интервале 0—1800 °C. Полученные величины коррелируются в виде уравнений. Найденные зависимости проверяются графически а определение констант осуществляется графически и методом регрессии. Сравнение установленных уравнений делается на основе остаточного разброса оцененных значений вокруг значений, вытекающих из установленных уравнений. Предлагаются уравнения, дающие значения вязкости и теплопроводности газообразного серного ангидрида в интервале 0—1800°C.

Modelarea și proiectarea instalațiilor industriale necesită o cunoaștere foarte precisă a proprietăților fizico-chimice ale masei de reacție și ale componentelor acesteia. Trebuie menționată observația unui institut de cercetare și proiectare, că numai în urma creșterii exactității în determinarea entalpiilor se obțin economii estimate la 2 mil. dolari pe an [1].

Deși industria acidului sulfuric este foarte veche și procesele tenhologice componente au fost cercetate îndeajuns, din literatura de specialitate lipsesc încă datele referitoare la viscozitatea și conductibilitatea termică a trioxidului de sulf, proprietăți necesare pentru o bună proiectare și conducere a proceselor care implică drept component al masei de reacție trioxidul de sulf [2—9].

În lucrare, pe baza literaturii, se estimează viscozitatea și conductibilitatea termică a trioxidului de sulf gazos pentru intervalul 0—1800°C. Valorile obținute sînt corelate sub formă de ecuații, verificarea dependențelor făcîndu-se grafic, iar determinarea constantelor, grafic și prin regresie. Compararea ecuațiilor stabilite se face pe baza dispersiei reziduale a valorilor estimate în jurul celor date de ecuațiile stabilite. Se propun ecuații care dau valorile viscozității și conductibilității termice a trioxidului de sulf gazos pentru intervalul 0—1800°C.

Ing. ION BALASANIAN, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, dr ing. ION GRIGORIU, dr. ing. ALEXANDRU STANCU, Institutul politehnic, Iași, Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. VIRGIL DANCSO, Combinatul chimic—Tîrnăveni.

1. Estimarea viscozității și conductibilității termice

Viscozitatea și conductibilitatea termică sînt proprietăți fizice generale. Ca urmare, pentru trioxidul de sulf gazos — fază monocomponentă — aplicînd legea fazelor se obține că acestea depind numai de temperatură și presiune.

Conform teoriei cinetice a gazelor, viscozitatea dinamică crește cu creșterea temperaturii, dar nu trebuie să depindă de presiune. Totuși, la presiuni extreme, adică la presiuni foarte mici (vacuum mare), cînd se schimbă caracterul mișcării moleculelor și la presiuni mari cînd volumul ocupat de moleculele gazului reprezintă o fracțiune importantă iar legile gazelor ideale nu mai pot fi aplicate, se observă devieri însemnate [4—6, 8, 10].

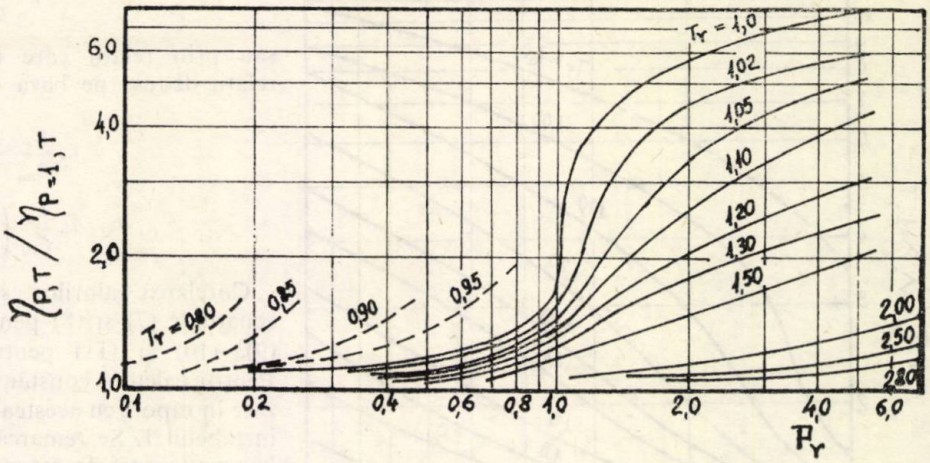


Fig. 1. Dependența viscozității dinamice a gazelor de temperatura și presiunea redusă.

Dependența viscozității dinamice a gazelor de presiune poate fi neglijată în calcule tehnice dacă presiunea nu depășește 10 at [8].

Estimarea dependenței de temperatură a viscozității s-a făcut pe baza relației lui Bromky și Wilke, considerată suficient de precisă pentru aceste presiuni (eroarea sub 5%) și conținînd numai mărimi ușor accesibile [5, 10]. Ținînd cont de aproximările lui Hirschfelder [10], relația se scrie:

$$\eta = 0{,}00333 \frac{(MT_c)^{1/2}}{V_c^{2/3}} f(Tr), \text{ cP} \qquad (1)$$

Funcția $f(T_r)$ se calculează după Scheibel [10] cu expresia:

$$f(T_r) = 1{,}058 \cdot T_r^{0{,}645} - \frac{0{,}261}{(1{,}9 \cdot T_r)^{[0{,}9 \lg (1{,}9\, Tr)]}} \qquad (2)$$

Determinările experimentale asupra dependenței viscozității gazelor de presiune au arătat că, raportul dintre viscozitatea la presiuni ridicate (η_P) și viscozitatea la presiunea atmosferică ($\eta_{P=1}$) la aceeași temperatură, este pentru toate gazele o funcție monovalorică de temperatura și presiunea redusă [4,5, 10],

$$\eta_{P,T}/\eta_{P=1,\,T} = \varnothing\ (Tr,\ P_r) \qquad (3)$$

Funcția $\varnothing(T_r, P_r)$ este reprezentată grafic prin diagrama Comings și Mayland [5, 10], redată în figura 1. Dacă pentru un gaz sînt cunoscute valorile T_c și P_c, atunci la T și P date se află T_r și P_r, iar din diagrama din figura 1 se determină funcția $\varnothing\ (T_r, P_r)$. Se estimează valoarea viscozității la presiunea atmosferică ($\eta_{P=1}$) și pe baza relației (3) se calculează η_P.

Conductibilitatea termică a gazelor poate fi calculată cu relația dedusă pe baza teoriei cinetico-moleculare [5, 9];

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho\ w\ l\ c_v \qquad (4)$$

care pune în evidență dependența conductibilității termice de densitatea gazului ρ, de viteza w, de drumul liber mijlociu al moleculelor l, precum și de căldura specifică la volum constant c_v. Drumul liber mijlociu al moleculelor fiind invers proporțional cu presiunea, iar densitatea direct proporțională cu aceasta, rezultă că valoarea conductibilității termice nu depinde de presiune.

Această concluzie importantă este confirmată de experiențe, cu excepția presiunilor foarte mari sau a vidului înaintat.

La aceeași concluzie se ajunge analizînd definiția criteriului Prandl. Valorile criteriului Pr, după teoria cinetică, sînt o funcție de raportul căldurilor specifice c_p/c_v și nu depind, pentru un gaz dat, de presiune [4]:

$$\mathrm{Pr} = \frac{c_p\ \eta}{\lambda} = \frac{4}{9 - \dfrac{5}{c_p/c_v}}$$

de unde:

$$\lambda = \frac{c_p\ \eta}{\mathrm{Pr}} = \left(9 - \frac{5}{c_p/c_v}\right)\frac{c_p \eta}{4} \qquad (5)$$

Deoarece viscozitatea și căldura specifică în limitele unor presiuni moderate nu depind de presiune, atunci nici conductibilitatea termică nu depinde de presiune. La creșterea temperaturii conductibilitatea termică a gazelor crește analog viscozității.

Estimarea valorilor conductibilității termice s-a făcut folosind relația propusă de Eucken [5, 11], care pentru domenii largi asigură o bună concordanță cu valorile experimentale:

$$\lambda = \frac{3{,}6\ \eta}{M}(2{,}48 + Cp), \text{ kcal/m·h·grd} \qquad (6)$$

Efectul presiunii asupra conductibilității termice a fost corelat asemănător viscozității și este redat în literatură prin diagrama lui Lenoir și colaboratorii [5, 11], diagramă redată în figura 2:

$$\lambda_{P,T}/\lambda_{P=1,\,T} = \varnothing\ (T_r,\ P_r)$$

Estimarea valorilor viscozității și conductibilității termice a trioxidului de sulf gazos s-a făcut pe baza relațiilor (1) și (6), calculele efectuîndu-se la calculatorul FELIX C-256 pentru intervalul 0—1800°C, domeniul de utilizare a ecuației dependenței de temperatură a căldurii specifice molare [12].

Pentru mărimile necesare în rezolvare s-au folosit următoarele valori referitoare la trioxidul de sulf

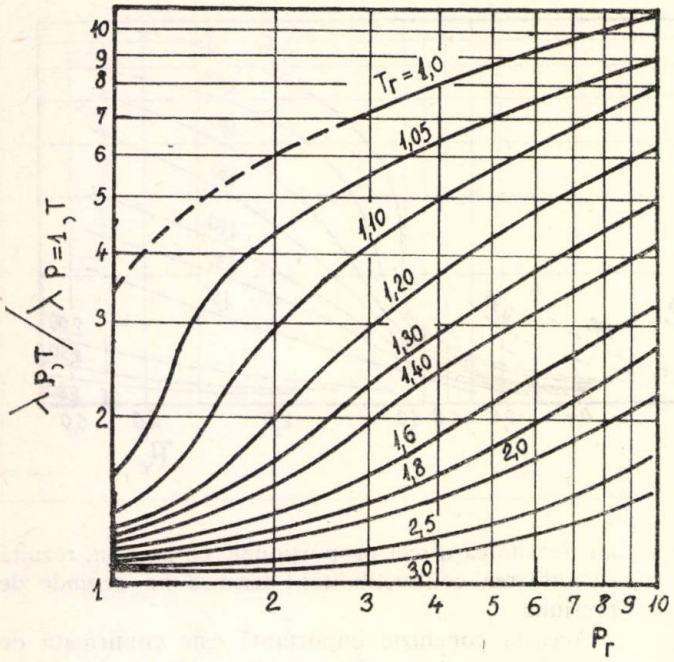


Fig. 2. Dependența conductibilității termice a gazelor de temperatura și presiunea redusă.

gazos [2, 12]:

$t_c = 218{,}3°C$ $\quad Vm, c = 126$ cm³/mol

$P_c = 83{,}8$ at $\quad M = 80{,}0622$ g/mol

$C_p = 8{,}20 + 0{,}010236T - 3{,}156 \cdot 10^{-6}T^2$, cal/mol.grd pentru intervalul 0 — 1800°C.

Rezultatele calculului de estimare sînt redate în figura 3.

2. Corelarea dependenței de temperatură a viscozității și conductibilității termice

Corelarea dependenței de temperatură a viscozității se face prin relații de forma [4—6,8]:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \qquad (7)$$

unde n este un exponent caracteristic fiecărui gaz, sau:

$$\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad (8)$$

unde C este o constantă care depinde de natura gazului și are dimensiunile (K). În relațiile (7) și (8) η_0 reprezintă viscozitatea la 273 K, deci la T_0.

Corelarea dependenței de temperatură a conductibilității termice se poate face prin relații asemănătoare corelării dependenței viscozității [4,5, 7—9]:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m \qquad (9)$$

$$\lambda = \lambda_0 \frac{T_0 + C_1}{T + C_1} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad (10)$$

sau prin relații care includ și căldurile specifice, relații deduse pe baza ecuației (5):

$$\lambda = \lambda_0 \frac{C_p}{C_{p0}} \frac{T_0 + C_2}{T + C_2} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad (11)$$

$$\lambda = \lambda_0 \frac{C_p}{C_{p_0}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{m_1} \qquad (12)$$

Corelarea valorilor estimate s-a verificat sub forma ecuațiilor (7) și (8) pentru viscozitate și a ecuațiilor (9), (10) și (11) pentru conductibilitatea termică. Pentru calculul constantelor, ecuațiile au fost liniarizate în raport cu acestea, forma liniarizată fiind redată în tabelul 1. Se remarcă că toate liniarizările conduc la ecuația unei drepte care trece prin origine și a cărei pantă este constanta. Prin urmare, reprezentarea în coordonatele respective verifică ecuația dacă punctele se dispun după o dreaptă care trece prin origine, iar constanta este dată de panta dreptei respective.

Calculul funcțiilor din coordonate s-a efectuat tot la calculator, prelucrarea grafică putînd fi urmărită în figurile 4 și 5.

Se constată că pentru viscozitate dependența de tipul (7) nu se verifică, se verifică însă dependența de tipul (8), constanta C avînd valoarea 401,7. Pentru conductibilitatea termică nu se verifică dependențele de tipul (9) și (10), dar se verifică dependența de tipul (11), constanta C_2 avînd valoarea 339,6.

Pentru dependențele care se verifică s-a trecut la calculul prin metode de regresie a constantelor,

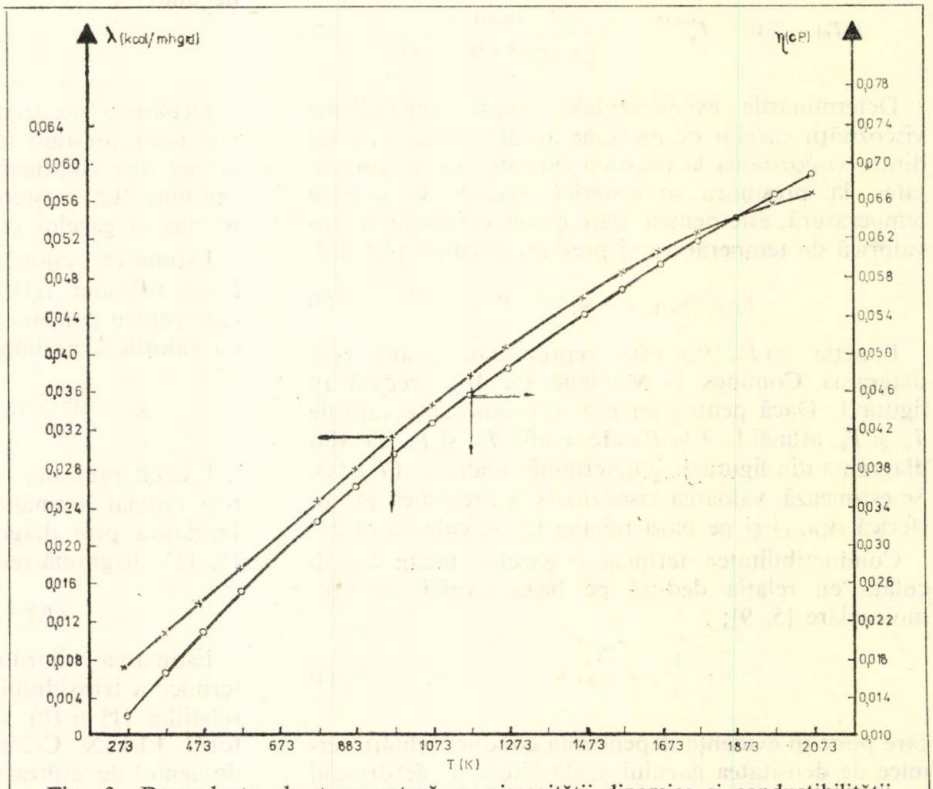


Fig. 3. Dependența de temperatură a viscozității dinamice și conductibilității termice a trioxidului de sulf gazos:
O — viscozitatea dinamică; × — conductibilitatea termică

Tabelul 1

LINIARIZAREA ECUAȚIILOR DE CORELARE A VISCOZITĂȚII ȘI CONDUCTIBILITĂȚII TERMICE

Ecuația dependenței de temperatură	Ecuația liniarizată
A. *Viscozitate*	
A1. $\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$	$Y_1 = nX_1$ $Y_1 = \log(\eta/\eta_0)$ $X_1 = \log(T/T_0)$
A2. $\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$	$Y_2 = C \cdot X_2$ $Y_2 = \frac{\eta}{\eta_0} \cdot T - T_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$ $X_2 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{\eta}{\eta_0}$
B. *Conductibilitate termică*	
B1. $\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m$	$Y_3 = m \cdot X_3$ $Y_3 = \log(\lambda/\lambda_0)$ $X_3 = X_1 = \log(T/T_0)$
B2. $\lambda = \lambda_0 \frac{T_0 + C_1}{T + C_1} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$	$Y_4 = C_1 \cdot X_4$ $Y_4 = \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot T - T_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$ $X_4 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{\lambda}{\lambda_0}$
B3. $\lambda = \lambda_0 \frac{C_p}{C_{p0}} \cdot \frac{T_0 + C_2}{T + C_2} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$	$Y_5 = C_2 \cdot X_5$ $Y_5 = \frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot T - T_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$ $X_5 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0}$

metode care cer ca suma pătratelor abaterii valorilor estimate de la valorile calculate cu ajutorul ecuațiilor (8) și (11), să fie minimă [13, 14]. Aplicarea condiției pentru calculul constantelor **C** și C_2 s-a făcut pentru formele liniarizate din tabelul 1,

$$\min_C S = \min_C \sum_i \left(Y_i^e - Y_i^e\right)^2 = \min_C \sum_i \left[Y_i^0 - (CX_i)\right]^2$$

Mărimea S este minimă dacă derivata de ordinul întîi în raport cu coeficientul de regresie (constanta C) se anulează, adică:

$$\frac{dS}{dC} = -2 \sum_i X_i \left(Y_i^e - CX_i\right) = 0$$

Ecuația poate fi egală cu zero numai dacă suma este egală cu zero, prin urmare coeficientul -2 poate fi neglijat. Efectuînd operațiile indicate, se obține:

$$C = \sum_i X_i Y_i^e / \sum_i X_i^2 \qquad (13)$$

Concretizarea ecuației (13) pentru viscozitate și conductibilitate termică, conform tabelului 1, se poate urmări în tabelul 2.

Calculele efectuate la calculator pentru intervalul 0—1800°C, au condus la următoarele valori pentru cele două constante:

$$C = 393{,}63 \text{ și } C_2 = 334{,}41$$

Se constată diferențe între constantele determinate pe cale grafică ($C = 401{,}7$ și $C_2 = 339{,}6$) și constantele determinate prin regresie ($C = 393{,}63$ și $C_2 = 334{,}41$).

Pentru a aprecia care dintre constante — cele determinate pe cale grafică sau cele determinate prin regresie — exprimă mai exact variația viscozității și conductibilității termice cu temperatura s-a calculat dispersia valorilor estimate ale viscozității (ecuația 1) și conductibilității termice (ecuația 6) în jurul valorilor

Tabelul 2

CONCRETIZAREA MĂRIMILOR DIN ECUAȚIA (13) PENTRU CALCULUL PRIN METODA REGRESIEI A CONSTANTELOR C ȘI C_2

A. *Viscozitate*

$$Y_i^e = Y_{2i} = \frac{\eta_i^e}{\eta_0^e} \cdot T_i - T_0 \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2}$$

$$X_i = X_{2i} = \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{\eta_i^e}{\eta_0^e}$$

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{\eta_i^e}{\eta_0^e}\right] \left[\frac{\eta_i^e}{\eta_0^e} \cdot T_i - T_0 \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2}\right]}{\sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{\eta_i^e}{\eta_0^e}\right]^2}$$

η^e fiind valoarea estimată pe baza ecuației (1).

B. *Conductibilitatea termică*

$$Y_i^e = Y_{5i} = \frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda_i^e}{\lambda_0^e} \cdot T_i - T_0 \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2}$$

$$X_i = X_{5i} = \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda_i^e}{\lambda_0^e}$$

$$C_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda_i^e}{\lambda_0^e}\right] \left[\frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda_i^e}{\lambda_0^e} T_i - T_0 \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2}\right]}{\sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{3/2} - \frac{C_{p0}}{C_p} \cdot \frac{\lambda_i^e}{\lambda_0^e}\right]^2}$$

λ^e fiind valoarea estimată pe baza ecuației (11).

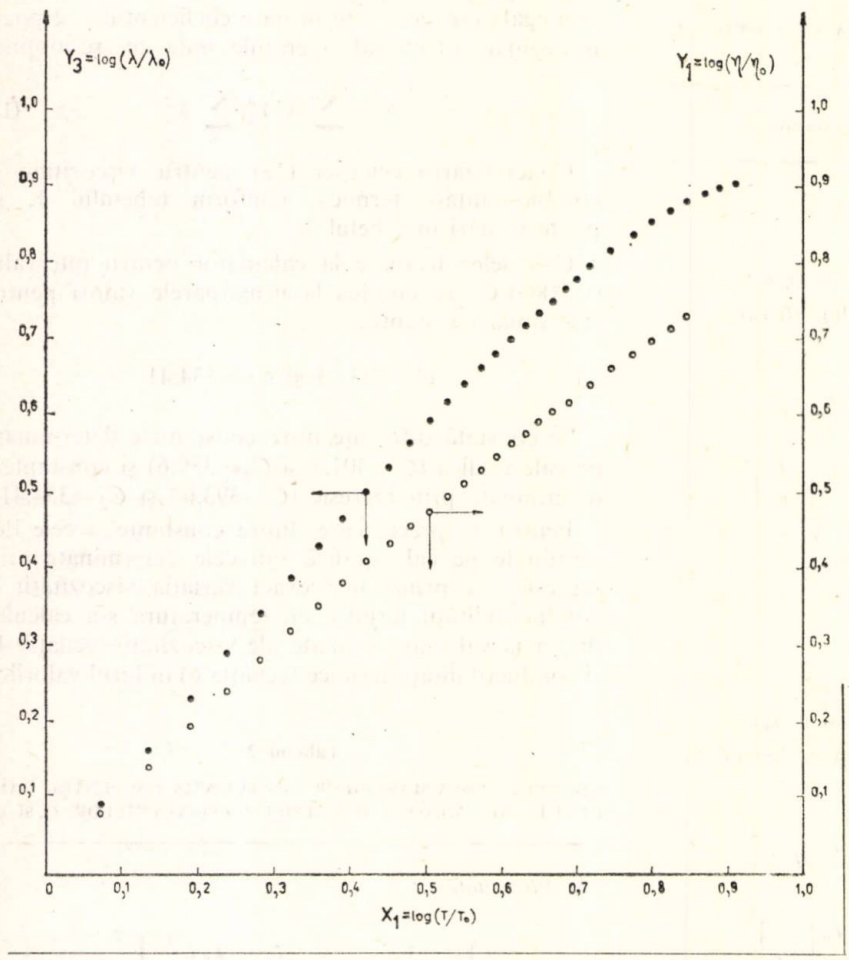


Fig. 4. Verificarea dependenței de temperatură a viscozității și conductibilității termice:

O — dependență de tipul $\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$;

● — dependență de tipul $\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m$

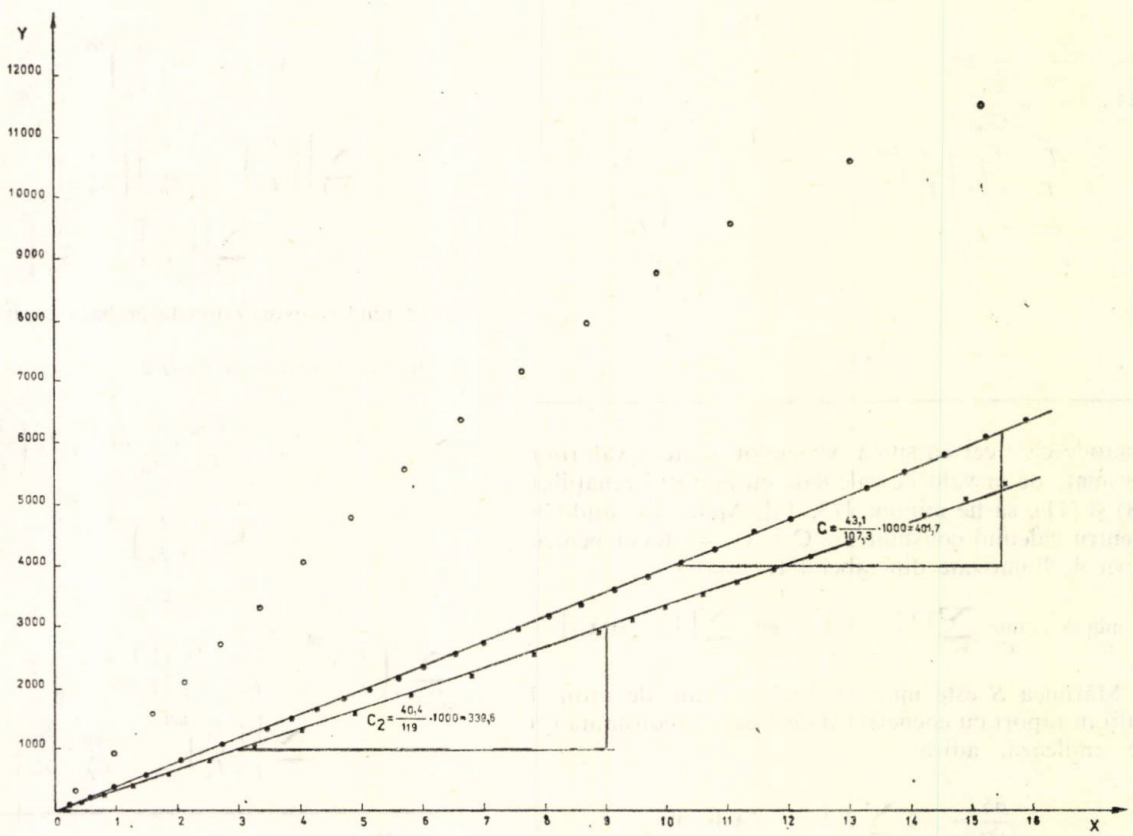
Fig. 5. Verificarea dependenței de temperatură a viscozității și conductibilității termice:

●—dependență de tipul $\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$;

O—dependență de tipul $\lambda = \lambda_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$;

× — dependență de tipul

$$\lambda = \lambda_0 \frac{C_p}{C_{p0}} \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$



Tabelul 3

ECUAȚIILE PENTRU DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A VISCOZITĂȚII ȘI CONDUCTIBILITĂȚII TERMICE A SO_3 GAZOS PENTRU INTERVALUL 0—1800°C

$$\eta = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

unde: $T_0 = 273{,}16$ K
$C = 393{,}63$
$\eta_0 = 1{,}2155 \cdot 10^{-2}$ cP în CGS
$\eta_0 = 1{,}2155 \cdot 10^{-5}$ Pa.s în SI

$$\lambda = \lambda_0 \frac{C_p}{C_{p0}} \cdot \frac{T_0 + C}{T + C} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

unde: $T_0 = 273{,}16$ K
$C = 334{,}41$
$\lambda_0 = 7{,}2369 \cdot 10^{-3}$ kcal/m.h. grad în CGS
$\lambda_0 = 8{,}402 \cdot 10^{-3}$ w/m.K în SI
$C_{p0} = 10{,}76058$ kcal/kmol. grad
$C_p = 8{,}2 + 0{,}010236.T - 3{,}156 \cdot 10^{-6} T^2$ kcal/kmol.grad

calculate ale viscozității (ecuația 8) și conductibilității termice (ecuația 11):

$$S^2_{\eta T} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\eta_i^e - \eta_i^c)^2}{n - 1} \qquad (14)$$

$$S^2_{\lambda T} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\lambda_i^e - \lambda_i^c)^2}{n - 1} \qquad (15)$$

În ecuațiile (14) și (15), numărătorul este suma abaterilor pătratice ale valorilor estimate (η^e, λ^e), de la valorile calculate (η^c, λ^c,) folosind în ecuațiile (8) și (11) constantele determinate grafic și prin regresie. La numitor găsim gradele de libertate ($n-1$), unde n reprezintă numărul de pași de estimare în intervalul 0—1800°C, iar 1 corespunde coeficienților C respectiv C_2, care definesc deja valorile calculate.

Rezultatele calculului cu un pas de 50°C în intervalul 0—1800°C au condus la valorile:
— constantele C și C_2 determinate grafic,

$$S^2_{\eta T} = 0{,}21 \cdot 10^{-6};\ S^2_{\lambda T} = 0{,}23 \cdot 10^{-6}$$

— constantele C și C_2 determinate prin regresie,

$$S^2_{\eta T} = 0{,}32 \cdot 10^{-7};\ S^2_{\lambda T} = 0{,}11 \cdot 10^{-6}$$

Valorile foarte mici ale dispersiilor arată că ecuațiile de corelare a dependenței au fost bine alese și determinarea constantelor s-a făcut corect. Totuși, determinarea constantelor prin metode de regresie a condus la valori mai mici ale dispersiei, ceea ce recomandă folosirea acestora. Prin urmare, pentru dependența de temperatură a viscozității și conductibilității termice a trioxidului de sulf gazos se recomandă pentru intervalul 0—1800°C ecuațiile din tabelul 3.

3. Concluzii

S-au luat în considerație ecuațiile cele mai exacte și s-au estimat viscozitatea și conductibilitatea termică a trioxidului de sulf gazos pentru intervalul 0—1800°C.

S-au verificat ecuațiile pentru corelarea dependențelor pe cale grafică, pentru ecuațiile care se verifică determinîndu-se și constantele.

Pentru ecuațiile care se verifică, constantele au fost determinate și prin metode de regresie.

Aprecierea exactității determinărilor constantelor prin cele două metode s-a făcut prin calculul dispersiei valorilor estimate ale viscozității și conductibilității termice în jurul valorilor calculate folosind constantele determinate.

S-au stabilit ecuațiile care permit calculul viscozității și conductibilității termice în intervalul 0—1800°C.

Notații

η	— viscozitatea dinamică,
λ	— conductibilitatea termică,
M	— masă molară, g/mol,
T_c, V_c, t_c, P_c, ρ_c	— mărimi critice ale trioxidului de sulf gazos,
V_{mc}	— volumul molar critic, cm^3/mol,
T_r, P_r	— temperatura, respectiv presiunea redusă,
c_p, c_v	— căldura specifică la presiune, respectiv volum constant,
C_p	— căldura specifică molară la presiune constantă,
$\eta_{p=1,\ T}$; $\lambda_{p=1,\ T}$	— viscozitatea dinamică, respectiv conductibilitatea termică la $P = 1$ și temperatura T,
$\eta_{p,\ T}$; $\lambda_{p,\ T}$	— viscozitatea dinamică, respectiv conductibilitatea termică la presiunea P și temperatura T,
η_0, λ_0, C_{p0}	— viscozitatea, respectiv conductibilitatea termică și căldura specifică molară la $T = 273$ K.
η^e, λ^e	— valorile estimate ale viscozității și conductibililății termice,
η^c, λ^c	— valorile calculate cu ecuațiile stabilite, ale viscozității și conductibilității termice,
$S^2_{\eta T}$; $S^2_{\lambda T}$	— dispersia valorilor estimate ale viscozității, respectiv conductibilității termice, în jurul valorilor calculate cu ecuațiile stabilite.

Bibliografie

1. LEIBER, V., DAVID, D. Calculatoare electronice în industria chimică Ed. tehnică, București 1977, p. 45.
2. * * * Spravocinik sernokislotcika, Izd. Himia, Moskva, 1971, p. 79,
3. * * * Perry's Chemical Engineers' Handbook. Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, 1963, p. 3—196.
4. CIBOROWSKI, J. Osnovi protessov himiceskoi tehnologii. Izd. Himia, Moskva, 1967, p. 19 și 279
5. REID, C. R., SHERWOOD, K. Th. Svoistva gazov i jidkostei (opredelenie i korreliația), Izd. Himia, Moskva 1971, p. 429 și 492.
6. BRATU, A. EM. Operații și utilaje în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1969, vol. I, p. 309.
7. BRATU, A. EM. Operații și utilaje în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1969, vol. II, p. 16.
8. CERNOBÎLSKOVO, I. I. Mașinî i aparatî himiceskih proizvodstv. Mașinostroenie, Moskva 1975, p. 129.
9. POPA, B., VINTILĂ, C. Transfer de căldură în procesele industriale, E. Dacia, Cluj-Napoca 1975, p. 32.
10. CALISTRU, C., BALASANIAN, I., GRIGORIU, I. Rev. Chim., 28, nr. 8, 1977, p. 738.
11. PARIS, A. L'industrie Chimique, 1967, nr. 604, p. 405.
12. PARIS, A. L'industrie Chimique, 1967, nr. 605, p. 453.
13. GLÜCK, A. Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică. București 1971, p. 118
14. MIHAIL, R. Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică. Ed. științifică și enciclopedică, București 1976, p. 27.

Intrat în redacție 11. II. 1981

* * *

AURELIU LECA
MINODORA LECA
DAN IONESCU

Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor

I. Considerații generale

C. Z. 66.022.311

Se prezintă fenomenul de reducere a pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a fluidelor cu ajutorul aditivilor, teoriile asupra mecanismului reducerii, aplicațiile practice ale fenomenului și programul de cercetare inițiat, din anul 1977, de către Institutul politehnic-București în acest domeniu.

The phenomenon of drag reduction by additives in turbulent fluid flow, the theories on the drag reduction mechanism, the practical applications of the phenomenon and the research program initiated and developed, started from 1977, *by the Polytechnic Institute of Bucharest in this field are presented.*

Описываются явление снижения с помощью аддитивов потерь давления при турбулентом течении жидкостей, теория о механизме этого явления и практические его применения. Излогается, также, исследовательская программа, начатая в 1977 г. по этому вопросу в Бухарестском Политехническом Институте.

B. A. Toms, cercetînd în 1946 degradarea mecanică a soluțiilor de polimeri la curgerea prin conducte, a găsit că, în curgerea turbulentă, o soluție de polimetacrilat de metil în monoclorbenzen necesită un gradient de presiune mai mic decît solventul, pentru a se obține aceeași viteză de curgere. Rezultatele au fost publicate în 1948 [1].

Reducerea pierderilor de presiune a fost definită ulterior de S a v i n s [2, 3] drept mărirea capacității de pompare a unui fluid, produsă de adăugarea unor cantități mici de alte substanțe. Astfel, la curgerea cu o viteză dată printr-o conductă, pierderea de presiune a fluidului cu aditiv este mai mică decît a aceluiași fluid fără aditiv.

educerea pierderilor de presiune este diferită de scăderea factorului de frecare observată de D o d g e și M e t z n e r [4] pentru fluidele pseudoplastice vîscoase pure, în curgerea turbulentă la un număr Reynolds generalizat dat [5]. Fenomenul este prezentat de multe soluții newtoniene și pseudoplastice, geluri și suspensii [6] și reprezintă abaterea de la comportarea vîscoasă „normală", efectul factorului de frecare pseudoplastică al lui Dodge și Metzner fiind considerat drept comportare vîscoasă „normală".

1. Descrierea fenomenului de reducere a pierderilor de presiune

Reducerea pierderilor de presiune în condiții de curgere turbulentă s-a obținut pentru următoarele trei clase de sisteme [6]:

a) soluții diluate de polimeri;

b) soluții de coloizi de asociație;

c) suspensii de materiale și particule fibroase.

a. *Soluții de polimeri.* Datorită posibilităților largi de aplicare practică, marea majoritate a lucrărilor se ocupă de efectul aditivilor polimerici. Pentru ca un polimer să fie efectiv atît în soluții apoase, cît și neapoase, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— catenele să fie liniare;
— masele moleculare să fie de ordinul 10^6 sau mai mari;
— macromoleculele să fie flexibile;
— solubilitatea în lichidul utilizat să fie bună.

Experiențele cu acid poliacrilic [7] și acid dezoxiribonucleic [8] au arătat că polimerii cu structură elicoidală flexibilă reduc pierderile de presiune mai puternic decît polimerii liniari flexibili.

Pentru polimeri cu mase moleculare suficient de mari, de ordinul 10^6, se obțin reduceri măsurabile ale pierderilor de presiune la concentrații în greutate de ordinul 10^{-7} (0,1 p.p.m.) [9]. Această valoare nu este suficient de semnificativă, datorită faptului că fracția de volum ocupată de asemenea molecule mari nu este neglijabilă. De aceea, se recomandă utilizarea produsului dintre concentrația c și viscozitatea intrinsecă la viteză de forfecare zero $[\eta]$: reducerea pierderilor de presiune este măsurabilă cînd produsul $c\,[\eta]$ are valoarea 2.10^{-4}. Acest lucru este similar cu considerarea raportului dintre concentrație și concentrația critică c_s. Concentrația critică este concentrația la care moleculele, înlocuite prin sfere rigide cu raza egală cu raza de girație a macromoleculelor, ar fi împachetate dens. Pentru polimerii cu mase moleculare suficient de mari,

Dr. ing. AURELIU LECA și dr. ing. DAN IONESCU, Institutul politehnic, București, Facultatea de energetică.
Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul politehnic, București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

reducerea pierderilor de presiune este aproximativ proporțională cu c/c_s și are valoarea 1% pentru $c/c_s \simeq 0{,}5.10^{-4}$.

Reducerea pierderilor de presiune se poate evidenția grafic fie reprezentînd coeficientul de frecare liniară f în funcție de numărul Reynolds Re, fie reprezentînd reducerea procentuală a pierderilor de presiune în funcție de concentrația polimerului.

Declanșarea fenomenului este reprezentată în figura 1. Sub o anumită valoare critică a tensiunii de forfecare la perete, redată în figură prin numărul Reynolds la care curgerea devine turbulentă, efectul nu se observă. Dacă această valoare este depășită, panta curbei se modifică, coborînd mult sub curba newtoniană. Tensiunea de forfecare critică depinde de tipul polimerului, masa sa moleculară și, posibil, de concentrația soluției, dar este independentă de diametrul conductei.

În figura 2 este reprezentată reducerea procentuală a pierderilor de presiune în funcție de concentrație pentru diferiți polimeri naturali și sintetici studiați. Se observă o plafonare caracteristică a pierderilor de presiune cu concentrația pentru fiecare polimer. La concentrații mici, reducerea este proporțională cu concentrația, dar există concentrații-limită deasupra cărora reducerea nu mai are loc, ci, din contră, apare o creștere a pierderilor de presiune.

Dacă se reprezintă raportul dintre coeficientul de frecare liniară și concentrație în funcție de concentrație (fig. 3), se observă că acesta devine constant, panta căpătînd valoarea zero, spre concentrații foarte mici. Aceasta arată că interacțiunea dintre macromolecule nu contribuie semnificativ la fenomenul de reducere a pierderilor de presiune. Reducerea pierderilor de presiune are, deci, loc și la diluție infinită, cînd macromoleculele sînt izolate, adică există o reducere intrinsecă a pierderilor de presiune.

Dependența coeficientului de frecare liniară de numărul Reynolds pentru diferite concentrații de polietilenoxid este arătată în figura 4. În această figură se evidențiază totodată limita asimptotică spre care tinde reducerea maximă a pierderilor de presiune. La prima vedere, fenomenul pare similar cu cel de saturație. Se poate vedea, însă, că limita asimptotică este nu numai independentă de concentrație,

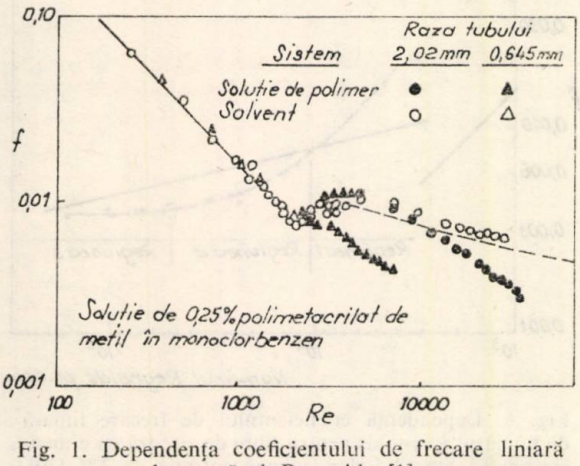


Fig. 1. Dependența coeficientului de frecare liniară de numărul Reynolds [1].

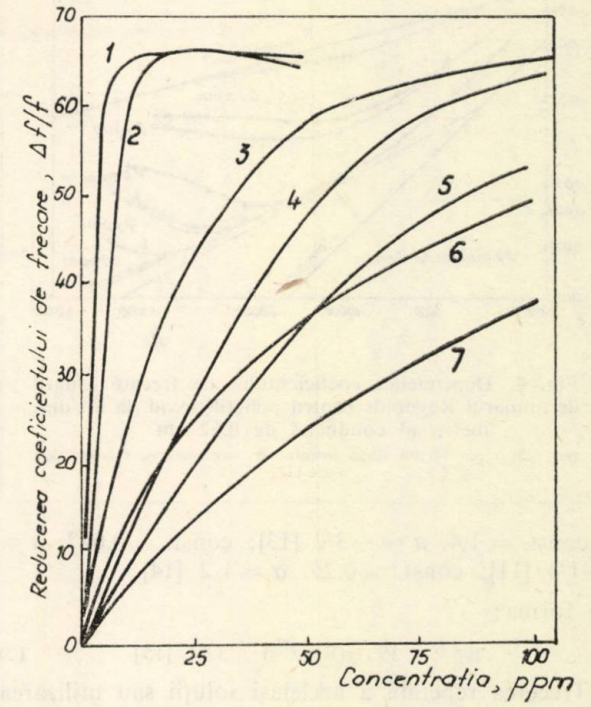


Fig. 2. Eficiența polimerilor naturali și sintetici în funcție de concentrație:

1 — polietilenoxid; 2 — poliacrilamidă; 3 — *Xanthomonas campestris*; 4 — *Pseudomonas sp.*; 5 — *Neisseria sp.*; 6 — *Arthrobacter viscosus*; 7 — guar gum, la o singură trecere [10].

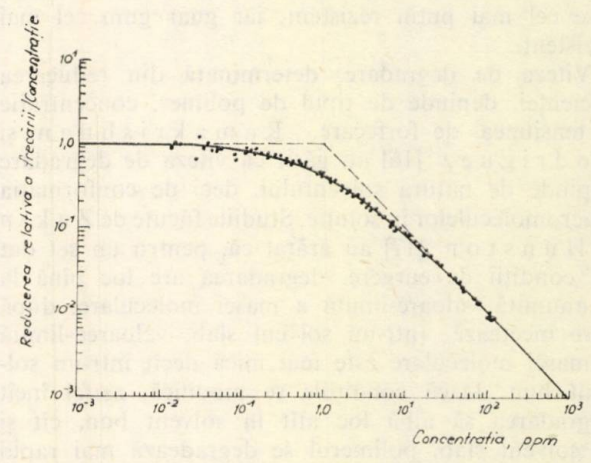


Fig. 3. Reducerea relativă a frecării/concentrație în funcție de concentrație pentru polietilenoxid cu diferite mase moleculare, în soluție apoasă [11].

ci și de alte proprietăți ale polimerului. Deci, reducerea pierderilor de presiune nu poate depăși o anumită valoare, indiferent de mărimea masei moleculare sau alte caracteristici ale polimerului. Această limită asimptotică pare a fi independentă de tipul de polimer și dimensiunea conductei, deși sînt necesare concentrații diferite de aditiv în conducte cu diverse diametre, pentru a se obține aceeași limită.

S-au dat mai multe expresii empirice pentru dependența coeficientului de frecare liniară limită de numărul eynolds, care pot fi împărțite în două categorii:

— de forma

$$f = \text{const. } \mathrm{Re}^{-a} \qquad (1)$$

unde:

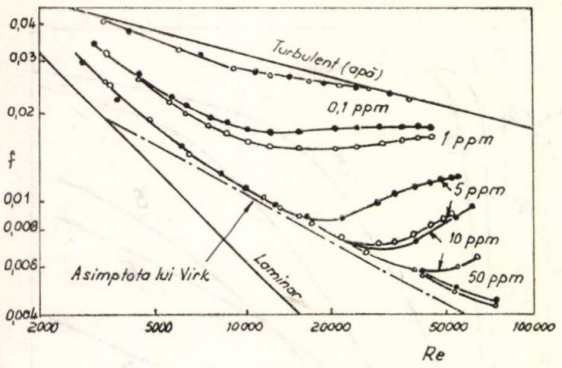


Fig. 4. Dependența coeficientului de frecare liniară de numărul Reynolds pentru polietilenoxid, la un diametru al conductei de 0,62 cm:
o — măsurarea făcută lîngă intrare; ● — măsurarea făcută lîngă ieșire [12].

const. = 1,4, $a = -3/2$ [13]; const. = 0,042, $a = 1/4$ [11]; const. = 0,25, $a = 1/2$ [14];

de forma:

$$1/f^{1/8} = 19 \lg(\mathrm{Re} \cdot f^{1/2}) - 32{,}4 \quad [15] \qquad (2)$$

Trecerea repetată a aceleiași soluții sau utilizarea circuitelor închise conduce la o micșorare a eficienței cu numărul de treceri, datorită fenomenului de degradare mecanică a polimerului (fig. 4). Kenis [10], comparînd rezistența la degradare a unei serii de aditivi polimerici, a constatat că polietilenoxidul este cel mai puțin rezistent, iar guar gum cel mai rezistent.

Viteza de degradare, determinată din reducerea eficienței, depinde de tipul de polimer, concentrație și tensiunea de forfecare. Ramakrishnan și Rodriguez [16] au găsit că viteza de degradare depinde de natura solventului, deci de conformația macromoleculelor în soluție. Studiile făcute de Zakin și Hunston [17] au arătat că, pentru un set dat de condiții de curgere, degradarea are loc pînă la o anumită valoare-limită a masei moleculare, după care încetează. Într-un solvent slab, valoarea-limită a masei moleculare este mai mică decît într-un solvent bun. Dacă condițiile se modifică, astfel încît degradarea să aibă loc atît în solvent bun, cît și în solvent slab, polimerul se degradează mai rapid în solventul slab. În solvenți slabi, viteza de degradare este relativ independentă de concentrație pentru soluții diluate.

Recent [18] s-a dat o teorie care prevede cantitativ degradarea mecanică a polimerului și care este în bună concordanță cu datele experimentale.

b. *Soluții de coloizi de asociație.* Caracteristicile reducerii pierderilor de presiune utilizînd ca aditivi coloizi de asociație sînt oarecum diferite de cele observate pentru polimeri, reduceri importante obținîndu-se pentru concentrații relativ mari. În figura 5 este arătată comportarea tipică a acestei clase de aditivi. Soluția este constituită dintr-un amestec echimolecular de bromură de cetiltrimetilamoniu și naftol-1 cu concentrația totală de 508 p.p.m. în apă [19]. Numărul Reynolds este calculat în funcție de viscozitatea soluției. Nu se observă un punct de declanșare a fenomenului, dar coeficientul de frecare liniară prezintă aceeași asimptotă a reducerii maxime a pierderilor de presiune ca soluțiile de polimeri. La valori mari ale tensiunii de forfecare la perete, soluția își pierde eficiența și se comportă la fel ca solventul. Această limită superioară pentru reducerea efectivă a pierderilor de presiune corespunde unei valori fixe a tensiunii de forfecare la perete, este independentă de diametrul conductei, dar de endentă de tipul de coloid de asociație, concentrație și solvent. Reducînd tensiunea de forfecare sub valoarea-limită, se obține aceeași eficiență. Deci, asemenea sisteme nu suferă degradare mecanică, dar sînt sensibile la alte efecte chimice, cum ar fi oxidarea. Micelele de asociație se distrug la tensiuni de forfecare mari și se reformează la reducerea tensiunii.

c. *Suspensii de materiale și particule fibroase.* Dacă fibrele au un raport lungime/diametru de ordinul 10^5 și flexibilitate bună, se obține o reducere a pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a suspensiilor prin conducte. Rezultatele obținute cu pastă de lemn, fibre de nylon și vîscoză sînt arătate în figura 6 [20]. Curba poate fi împărțită în trei regiuni: *1* — regiunea de curgere laminară, în care

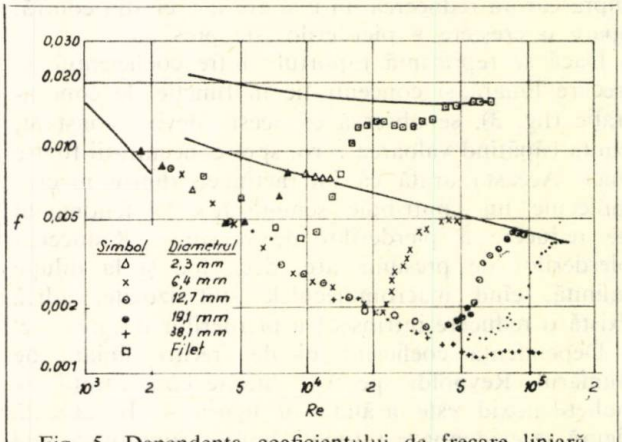


Fig. 5. Dependența coeficientului de frecare liniară de numărul Reynolds, pentru soluții de coloizi de asociație, în conducte cu diametre diferite [19].

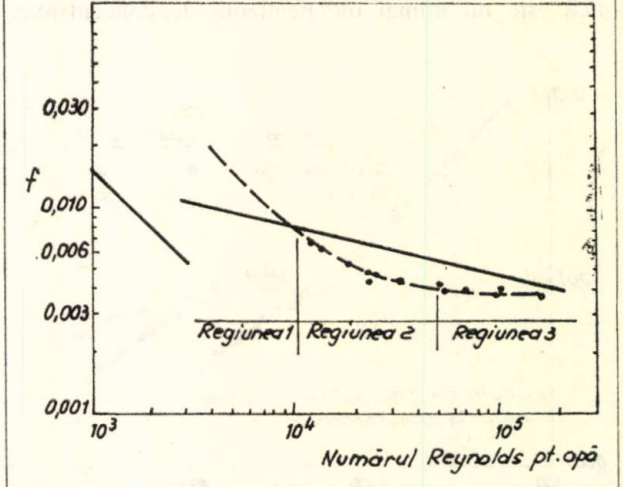


Fig. 6. Dependența coeficientului de frecare liniară de numărul Reynolds pentru fibre de vîscoză cu dimensiunea 0,1 cm × 1,5 den, în concentrație de 2% [20].

pierderile de presiune sînt mai mari decît pentru fluidul de bază din cauza viscozității mai mari; *2* — reducerea pierderilor de presiune într-o regiune de tranziție sau mixtă; *3*— o extindere a curbei de tranziție, în care reducerea pierderilor de presiune scade încet. Eficiența crește, în general, cu concentrația și degradarea pare a fi redusă.

Pentru sistemele gaz—solid sînt importante atît dimensiunea și masa particulelor, cît și concentrația acestora.

2. Mecanismul reducerii pierderilor de presiune

Pînă în momentul de față nu există o teorie a reducerii pierderilor de presiune capabilă să explice datele experimentale pentru toate clasele de aditivi și toate situațiile. Dacă s-ar putea observa conformația și comportarea unei macromolecule într-o soluție care prezintă curgere turbulentă, atunci mecanismul reducerii pierderilor de presiune pentru soluții de polimeri s-ar putea elucida definitiv. Cum acest lucru nu se poate realiza, trebuie apelat la parametri măsurabili.

Deoarece soluțiile concentrate ale polimerilor eficienți au comportare vîscoelastică, la fel ca multe suspensii de fibre, au fost încercări [22] de a se explica reducerea pierderilor de presiune în funcție de efectele vîscoelastice, utilizînd ecuații constitutive pentru descrierea sa. Acestea pot prevedea modificările profilului de viteză, rezistența macromoleculei la întinderea în vîrtej și suprimarea vîrtejurilor mici, dar nu dau o descriere completă a fenomenului. Suspensiile gaz—solid prezintă reduceri ale pierderilor de presiune și modificări similare ale stratului-limită, deși nu sînt vîscoelastice. Deci, vîscoelasticitatea nu este absolut necesară pentru existența fenomenului de reducere a pierderilor de presiune. Mai mult, K a n e și P f e f f e r [23], luînd în considerație dinamica particulelor, au putut prevedea modificările observate în stratul-limită.

Măsurătorile de turbulență au evidențiat o eliminare a celor mai mici vîrtejuri la capătul de disipare a frecvențelor mari din spectrul de energie. În consecință, un număr de teorii consideră interacțiunea aditivului cu vîrtejurile mici. Indicații asupra dimensiunilor celor mai mici ale vîrtejurilor în curgerea turbulentă se pot obține utilizînd microscalele lungimii și timpului ale lui Kolmogorov. Aceste microscale sînt date de relațiile:

$$\text{— lungime;}\quad \eta = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4} \tag{3}$$

$$\text{— timp:}\quad t = (\nu/\varepsilon)^{1/4}, \tag{4}$$

unde ε este viteza de disipare a energiei pe unitatea de masă și ν — viscozitatea cinematică.

Vîrtejurile cele mai mici apar aproape de perete, chiar în afara substratului vîscos, în stratul-tampon, unde se poate presupune că tensiunea τ este aproximativ egală cu tensiunea la perete τ_p și se poate, deci, evalua viteza de disipare a energiei pentru curgerea prin conductă:

$$\tau = 4\ \tau_p U/\rho D = 2\ U^2 f/D, \tag{5}$$

unde U este viteza axială medie, ρ — densitatea, $f = \tau_p / \frac{1}{2}\ \rho U^2$ și D — diametrul conductei. De aici se poate obține:

$$\eta = \frac{\nu^3 D}{2\ U^3 f} \tag{6}$$

sau:

$$\eta/D = 0{,}84\ \ \mathrm{Re}^{-3/4} f^{-1/4} \tag{7}$$

Cu ajutorul relației (7) s-au calculat dimensiuni ale microscalei lungimii pentru conducte de diferite diametre (tabelul 1) [23].

Tabelul 1

DIMENSIUNILE MICROSCALEI LUNGIMII, CALCULATE CU RELAȚIA (7), PENTRU CURGEREA PRIN CONDUCTE CU DIFERITE DIAMETRE

Re	f	η/D	η, mm			
			Diametrul conductei			
			5 mm	10 mm	20 mm	30 mm
10^4	0,0076	0,0028	0,0014	0,028	0,056	0,084
10^5	0,0042	0,0059	0,0030	0,0059	0,0118	0,0177

Scala de timp corespunzătoare vîrtejurilor mici este dată de relația:

$$t = (\nu D/2U^3 f)^{1/4}, \tag{8}$$

care se mai poate scrie sub forma:

$$tU/D = 0{,}72\ \ \mathrm{Re}^{-1/2} f^{-1/2} \tag{9}$$

În tabelul 2 se dau timpii calculați pentru vîrtejurile mici pentru conductele cu aceleași diametre ca în tabelul 1 [23].

Eliminarea celor mai mici vîrtejuri se poate înțelege dacă dimensiunea particulelor aditivului este comparabilă cu dimensiunea vîrtejurilor.

În cazul macromoleculelor, pentru polietilenoxid Poyox WSR 301, de exemplu, diametrul aproximativ al unui ghem macromolecular în apă este de 5.10^{-4} mm [11], cu cîteva ordine de mărime mai mic decît scalele lungimii ale lui Kolmogorov (tabelul 1). Unele macromolecule se pot, însă, asocia în soluții [24], conducînd la aglomerate mai mari. De asemenea, macromoleculele sînt supuse în curgerea turbulentă unei întinderi, care conduce la mărirea dimensiunii lor efective. Dacă macromolecula de Poyox WSR 301 este prinsă într-un vîrtej care se

Tabelul 2

TIMPII CALCULAȚI PENTRU VÎRTEJURILE MICI, CU RELAȚIA (9), PENTRU CURGEREA PRIN CONDUCTE CU DIFERITE DIAMETRE

Re	f	$^tU/D$	t, s (apă la 20°C)			
			Diametrul conductei			
			5 mm	10 mm	20 mm	30 mm
10^4	0,0076	6,15	0,015	0,061	0,24	0,54
10^5	0,0042	4,60	0,00115	0,0046	0,0183	0,041

roteşte rapid, forţa centripetă o poate deschide complet, ajungînd la lungimea de ~0,1 mm, făcînd astfel scala lungimii operabilă.

Lungimea particulelor materialelor fibroase care produc reduceri ale pierderilor de presiune este cu mult mai mare decît scala vîrtejurilor disipatoare de energie, şi aceste particule vor afecta vîrtejurile mai mari, mai îndepărtate de perete [25].

În sistemele gaz-solid este posibilă interacţiunea directă dintre particulele sferice, reducerea pierderilor de presiune fiind produsă de particule avînd dimensiunile cuprinse între 0,01 şi 1,7 mm.

În cazul în care interacţiunea directă dintre macromolecule şi vîrtejuri nu este posibilă, s-a sugerat un transfer de energie de la moleculele de polimer, urmat de disiparea în căldură, alterînd astfel balanţa structurii turbulente.

Determinarea exactă a timpului de relaxare a unei macromolecule în soluţie este greu de făcut. Acesta se calculează, de obicei, folosind teoria lui Rouse şi Zimm pentru perturbaţii mici de la echilibru. În regiunea reducerii pierderilor de presiune timpul de relaxare a polimerului este, în mod sigur, egal sau mai mare decît scalele de timp ale celor mai mici vîrtejuri. Pentru Poyox WSR 301 timpul de relaxare este 0,0186 s [11], deci este posibil ca macromoleculele să se deformeze şi deci să absoarbă sau să disipeze energie de la vîrtejurile mici. Aceleaşi argumente se pot aplica particulelor solide [21].

Millward şi Lilley [26] consideră că energia, transferîndu-se în cascadă de la vîrtejurile mari spre cele mici, este transmisă parţial moleculelor de polimer spre capătul de frecvenţe înalte ale spectrului, ceea ce poate altera întreaga balanţă de energie a turbulenţei.

Dovezile experimentale, în special cele bazate pe studiile de vizualizare a curgerii, au arătat că, în cazul soluţiilor de polimeri, structura stratului de lîngă perete este diferită şi procesul de producere a turbulenţei este modificat în sensul unei viteze de producere mai reduse.

Soluţiile de polimeri prezintă proprietatea de viscozitate anizotropă, cu o rezistenţă mai mare la tensionarea axială, comparativ cu cea rotaţională. Acest lucru este demonstrat de rezistenţa la întindere în vîrtej [27].

3. Aplicaţii ale reducerii pierderilor de presiune cu ajutorul aditivilor

Încă de la descoperirea fenomenului de reducere a efortului de frecare la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor au fost propuse multe aplicaţii practice. Dintre acestea, unele nu au fost încă realizate, în special datorită procesului de degradare a aditivului şi considerentelor economice, în schimb altele au ajuns la faza de utilizare industrială, gama acestora din urmă fiind în continuă creştere.

Principalele aplicaţii practice ale fenomenului sînt următoarele:

— În transportul hidraulic la distanţă al lichidelor, cu efecte pozitive asupra reducerii pierderilor totale de presiune şi a energiei de pompare necesare şi măririi capacităţii de transport; prezintă importanţă conductele magistrale de apă şi de produse petroliere, conductele pentru transportul suspensiilor.

— În irigaţii, unde în paralel cu micşorarea energiei de pompare se poate obţine o creştere a producţiei agricole.

— În sistemele de apă de incendiu, în care se realizează o majorare substanţială a debitului de lichid pentru un consum de energie dat şi, în plus, o îmbunătăţire a coerenţei jetului.

— În sistemele urbane de canalizare, injectarea aditivilor în conducte şi canale în timpul ploilor torenţiale conduce, practic, la dublarea capacităţii acestora şi la micşorarea pericolului inundaţiilor [28].

— În îmbunătăţirea propulsiei navelor, pentru mărirea vitezei de deplasare şi/sau micşorarea consumului de combustibil.

— În circuitele industriale de răcire şi în sistemele de termoficare, în scopul reducerii energiei de pompare, ultimul caz fiind condiţionat de utilizarea unor aditivi termorezistenţi.

Se mai pot menţiona şi alte utilizări: îmbunătăţirea performanţelor maşinilor hidraulice, ca fluid de foraj, în operaţiile de fracturare hidraulică în sondele de petrol, aplicaţii biomedicale, ca, de exemplu, ameliorarea — în anumite condiţii — a circulaţiei sanguine.

★

La Institutul politehnic din Bucureşti, facultatea de energetică, s-a iniţiat, începînd din anul 1977, un program complex de cercetări interdisciplinare privind diversele aspecte teoretice şi experimentale ale fenomenului reducerii pierderilor de presiune cu ajutorul aditivilor, la care au participat catedrele de centrale electrice şi energetică industrială, hidraulică şi maşini hidraulice, chimie fizică şi tehnologie electrochimică (beneficiarul cercetărilor a fost I.C.I.T.P.R. — Ploieşti, iar furnizorul aditivilor testaţi I.C.P.A.O. — Mediaş).

Principalele probleme studiate au fost următoarele [29]:

— alegerea, caracterizarea fizico-chimică şi încercarea diverselor clase de aditivi utilizaţi pentru reducerea pierderilor liniare de presiune la apă;

— cercetări experimentale privind influenţa asupra coeficientului de frecare liniară a tipului de aditiv şi a caracteristicilor acestuia, a regimului de curgere, a concentraţiei aditivului, a prezenţei unor inhibitori de coroziune;

— studiul influenţei materialului şi diametrului conductelor asupra pierderilor de presiune;

— contribuţii teoretice privind mecanismul reducerii pierderilor de presiune cu ajutorul aditivilor polimerici;

— relaţii de calcul al coeficientului de frecare liniară la apă cu aditivi; determinarea pierderilor locale de presiune;

— influenţa aditivilor asupra proceselor de transfer de căldură prin convecţie monofazică lichidă;

— studiul experimental al proceselor de degradare în timp, mecanică şi termică, a aditivilor polimerici;

— calculul tehnico-economic al transportului apei cu aditivi prin rețele de conducte cu diverse configurații.

Determinările experimentale din cadrul programului au fost efectuate pe cinci instalații de măsură, dintre care trei de laborator, iar două semiindustriale. La acestea se adaugă un experiment complex executat pe un circuit industrial de răcire.

În cîteva lucrări, care vor succeda lucrarea de față, se vor prezenta sintetic rezultatele teoretice și experimentale, concluziile la care s-a ajuns și unele recomandări privind utilizarea practică a aditivilor polimerici la reducerea energiei de pompare a lichidelor.

Bibliografie

1. TOMS, B.A., Proc 1st Int. Rheol. Congr. (Holland), North Holland Publ. Co. **11**, Pt. 2. 1949, p. 135.
2. SAVINS, J. G. J. Inst. Petrol., **47**, 1961, p. 329.
3. SAVINS, J.G., Soc. Petr. Eng. J., **4**, 1964, p. 203.
4. DODGE, D.W. și METZNER, A.B., A. I. Ch. E.J., **5**, 1959, p. 129.
5. METZNER, A. B. și REED. J. C., A. I. Ch. E. J., **1**, 1955, p. 434.
6. PATTERSON, G. K., ZAKIN, J. L. și RODRIGUEZ, J. M., Ind. Eng. Chem., **61**, 1969, p. 22.
7. HAND, J.H. și WILLIAMS, M.C., J. Appl. Polymer Sci., **13**, 1969, p. 2499.
8. HAND, J. H. și WILLIAMS, M. C., Nature, **227**, 1970, p. 369.
9. LUMLEY, J. L., J. Polymer Sci., Macromol. Rev., **7**, 1973, p. 263.
10. KENIS, P. R. J. Appl. Polymer Sci., **15**, 1971, p. 607.
11. VIRK, P. S., MERILL, E. W., MICKLEY, H. S., SMITH, K.A. și MOLO-CHRISTENSEN, E. L., J. Fluid Mech., **30**, 1967, p. 305.
12. PATERSON, R. W. și ABERNATHY, F., J. Fluid Mech., **43**, 1970, p. 689.
13. CASTRO, W. și SQUIRE. W., Appl Sci. Res., **18**, 1967, p. 81.
14. GILES, W. B. și PETTIT, W. T., Nature, **216**, 1967, p. 470.
15. WIRK, P.S., MICKLEY, H.S. și SMITH, K.A., Trans. A.S.M.E., **37**, Series E, 2, 1970, p. 488.
16. REMAKRISHNAN, B.C. și RODRIGUEZ, F., A. I. Ch. E. Symp. Series, **69**, 1973, p. 52.
17. ZAKIN, J. L. și HUNSTON, D.L., J. Appl. Polymer Sci., **22**, 1978, p. 1763.
18. SEDOV, L. I., IOSELEVICI, V.A., PILIPENKO, V.N. și VASETS-KAIA, N. G., J. Fluid Mech., **94**, 1979, p. 561.
19. WHITE, A., Proc. Simp. Viscous Drag Reduction (Dallas), 1968, p. 297.
20. RADIN, I., ZAKIN, J. L. și PATTERSON, G.K., Nature Phys. Sci., **246**, 1973, p. 11.
21. PFEFFER, R. și KANE, R. S., Int., Conf. Drag Reduction (Cambridge), 1974, lucrarea F1.
22. HOYT, J. W., Trans. A.S.M.E., **94**, Series D. 2. 1972, p. 25.
23. WHITE, A. și HEMMINGS, J.A. G., „Drag Reduction by Additives. Review and Bibliography", BHRA Fluid Engng. Cranfield, Bedford, England, 1976.
24. COX. L. R., DUNLOP, E. H. și NORTH, H.M., Nature, **249**, 1974, p. 243.
25. KALE, D. D. și METZNER, A.B., A. I. Ch. E. J., **20**, 1974, p. 1218.
26. MILLWARD, A. și LILLEY, G. M., Int. Conf. Drag Reduction (Cambridge), 1974, lucrarea A1.
27. BALAKRISHNAN, C. și GORDON, R.J., Nature Phys. Sci., **231**, 1971. p. 177.
28. SELLIN, R. H. J., J. Hydraulic Research, **16**, 1978, p. 357.
29. LECA, A., IONESCU, D., LECA, M., CHIUJDEA, C. și NAE, B., „Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor", Institutul politehnic, București.

Intrat în redacție: 15. I. 1981

* * *

recenzie

J. I. DUFFY: Electroless and other Nonelectrolytic Plating Techniques. Recent Developments **Placări și alte tehnici neelectrolitice de placare.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, S.U.A. 1980

Acoperirile cu filme metalice subțiri au constituit în ultimii ani un domeniu de larg interes, producătorii îndreptîndu-se către metode neconvenționale, rapide și ieftine. Numeroase procedee, foarte diferite între ele, pot fi considerate ca acoperiri neelectrolitice; astfel, se pot menționa reducerea unui compus metalic la metal cu ajutorul unui agent reducător în soluție, pulverizarea în plasmă, depunerea chimică în fază de vapori, procesele difuzive, scufundarea în topituri, acoperirea în vid etc.

În producția de circuite electrice imprimate au apărut noi metode pentru îmbunătățirea aderenței între acoperirile metalice electroconductoare și suporturile confecționate din materiale plastice sau ceramică. De asemenea, în fabricarea memoriilor magnetice s-au impus noi procedee pentru fabricarea de discuri și benzi magnetice, în sensul obținerii unor produse mai rezistente la oxidare și care totodată pot stoca o cantitate mai mare de informații, utilizînd un spațiu tot mai restrîns. Acoperirile cu materiale fotosensibile au aplicații în fabricarea ecranelor de televiziune, a materialelor fotografice și a celor legate de diversele sisteme de fotocopiere. Un domeniu modern al acoperirilor cu filme metalice îl constituie tehnologia celulelor solare. Desigur, tehnica acoperirilor metalice se practică și în scopuri tradiționale (protecție anticorosivă, efect decorativ etc.). În lucrare sînt prezentate 225 brevete înregistrate în S.U.A. între iulie 1978 și decembrie 1979, avînd drept titulari 138 de firme industriale, institute de cercetări sau organizații guvernamentale din Anglia, Bulgaria, Franța, Italia, Japonia, Polonia, R.F.G., S.U.A. și U.R.S.S. Avînd în vedere marea varietate de tehnologii propuse, acestea au fost grupate în 9 capitole în funcție de tematică. Astfel, se descriu pe rînd acoperiri cu metale prețioase (aur, argint, platină) și cu metale comune (cupru, nichel, staniu); acoperirile ce au un caracter protector (cu aluminiu, crom, zinc, diverse aliaje) sînt tratate separat.

O atenție deosebită este acordată pregătirii substratului din materiale plastice (ABS, rășini epoxidice, poliolefine, PVC, teflon etc.), din sticlă sau ceramică, înaintea metalizării.

Capitolul cu cea mai mare pondere este cel dedicat aplicațiilor electrice; în această direcție, criteriul folosit în gruparea materialului faptic îl constituie natura produsului finit, și nu tipul metalului. Tehnologiile propuse se referă la producerea de circuite imprimate, circuite integrate cu semiconductori, superconductori, electrozi, rezistențe, condensatori, celule solare etc. Acoperirile metalice cu proprietăți magnetice' în special pentru materiale de înregistrare și, respectiv, cele fotoactive, luminiscente și reflectante, fac obiectul următoarelor capitole. Diversele procese, care nu se încadrează în problematica capitolelor precedente, sînt grupate la sfîrșitul lucrării.

Indexurile companiilor, al autorilor și cel al numerelor brevetelor prezentate încheie acest volum ce poate fi util specialiștilor care lucrează în microelectronică, mașini de calcul etc., dar și chimiștilor care își desfășoară activitatea în aceste domenii.

D. S. VASILESCU

RAUL MIHAIL
GHEORGHE MARIA
ALEXANDRU ISOPESCU

Simularea radiației în incinte radiante

I. Modelul matematic al incintei radiante

C.Z. 662.921.32

În locul relațiilor globale pentru calculul radiației în incinte cu suprafețe radiante se descrie aplicarea și dezvoltarea unei metode propusă de Hottel [1]. Spațiul radiant este discretizat în cuburi iar suprafața receptoare este divizată în pătrate. Transferul multiplu între elementele din spațiu și cele de suprafață dă naștere unui model tridimensional. Prin simularea modelului se obține distribuția temperaturilor în spațiul incintei.

Instead of the overall relations for the calculation of radiation in enclosures with radiant surfaces it is described the application of a method suggested by Hottel. [1] The radiant space is discretized in cubes and the receiving surface is divided in squares. The multiple transfer between the space and surface elements forms a tridimentional model. By simulating the model, the distribution of temperatures in the enclosure space is obtained.

Вместо общих соотношений для расчета излучения в помещениях с излучающими поверхностями описывается приложение и развитие метода, предложенного Хоттелем [1]. Излучающее пространство дискретизировано на кубы а принимающая поверхность разделена на квадраты. Многостороннчя передача между элементами пространства и поверхности порождает пространственную модель Симулированием этой модели определяют распределение температур в помещении.

Un număr de tehnologii importante, în care transformările chimice au loc la temperaturi înalte, includ transfer de căldură prin radiație, în incinte închise. Deși mult răspîndite și cunoscute de timp îndelungat, dimensionarea incintelor radiante a rămas pînă recent, în mare parte, semiempirică. O dimensionare riguroasă impune cunoașterea distribuției spațiale a temperaturilor și fluxurilor calorice ale radiatorului, incintei și absorbitorului, ultimul fiind adeseori un reactor chimic. Amploarea datelor care trebuie introduse în calcul face problema rezolvabilă numai cu calculatoare de capacitate relativ mare. Acestea permit și simularea în condiții variate, astfel încît să permită recunoașterea unei situații optime.

Formularea și rezolvarea problemei, așa cum este cunoscută astăzi, derivă, în esență, din lucrările lui Hottel [1, 2], care au fost folosite și de cercetători ulteriori ai radiației în incintele închise [3, 4]. Metoda propusă de Hottel a fost puțin aplicată, și descrierea ei în literatură s-a făcut numai succint. Obiectivul acestei lucrări este ca, simultan cu o expunere mai detaliată a metodei, inclusiv a modalității concrete de desfășurare a calculelor, să se înlăture și aproximările semnalate, în vederea măririi preciziei rezultatelor.

1. Discretizarea spațiului incintei radiante

Metoda Hottel impune discretizarea spațiului incintei și a suprafețelor radiante și absorbtive. Spațiul incintei este divizat în „cuburi" de gaz radiant, iar suprafețele solide sînt divizate în pătrate (fig. 1). Precizia, dar și efortul calculatorului cresc cu avansarea divizării. Diviziunile de spațiu sau suprafață vor fi denumite „zone".

Numărul de „zone" trebuie să fie în toate cazurile finit. Dacă „zonele" s-ar lua de dimensiuni infinitezimale, ar rezulta ecuații diferențiale cu condiții la limită complicate, deosebit de dificil de rezolvat, chiar și prin metode numerice.

Într-o primă aproximație, incinta radiantă se consideră umplută cu gaz „cenușiu", pentru care coeficientul de absorbție nu depinde de temperatură și de lungimea de undă. Schimbul de căldură între două „zone" se realizează datorită atît radiației directe dintre ele, cît și numărului mare de raze reflectate ce își au originea în fiecare din celelalte „zone" ale incintei radiante, conducția și convecția aducîndu-și un aport relativ redus.

Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL. Institutul politehnic, București. Facultatea de utilaje chimice și ingineria proceselor chimice.
Ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM, București. Institutul de energetică chimică și biochimică.
Ing. ALEXANDRU ISOPESCU, Centrul de calcul al industriei chimice, București.

Pentru fiecare „zonă" a incintei se poate întocmi un bilanț energetic. Suma energiei radiante primită de la toate celelalte „zone" din sistem la care se adaugă energia netă transmisă prin conducție și/sau convecție de la „zonele" adiacente, plus entalpia netă datorată debitului de gaze din incintă, trebuie să egaleze energia radiantă emisă de „zonă" și creșterea în timp a entalpiei „zonei" pentru un proces nestaționar (relațiile 62 și 63).

Fiecare termen al ecuațiilor de bilanț energetic, cu excepția fluxurilor prin „zonele" de suprafață, poate fi exprimat ca o funcție de temperaturi necunoscute. Numărul de ecuații necesare este egal cu numărul necunoscutelor — temperaturi sau fluxuri. Soluționarea sistemului de ecuații astfel format dă distribuția temperaturilor și a fluxurilor energetice în toată incinta radiantă.

Puterea de emisie a unui element infinitezimal de volum (dV) cu absorbție independentă de lungimea de undă și de temperatură, se poate scrie [1]:

$$d(E_g) = 4k\mu^2(dV)\sigma T_g^4 \tag{1}$$

Prin integrarea relației (1) pentru o „zonă" de gaz, cu latura B, se obține:

$$E_g = 4(kB)(B^2)\Phi\mu^2\sigma T_g^4 \tag{2}$$

Fracțiunea de energie ce provine din interiorul „zonei" și care părăsește „zona" — Φ este o funcție de coeficientul de absorbție și de latura „zonei". Valoarea ei se calculează prin integrarea unei relații de forma:

$$\Phi = \int_0^1\int_0^1\int_0^1 f_p \, d\left(\frac{x}{B}\right) d\left(\frac{y}{B}\right) d\left(\frac{z}{B}\right) \tag{3}$$

în care f_p este fracțiunea de energie emisă de unitatea de volum care ajunge la o suprafață plană la o distanță măsurată pe normala dusă din centrul „zonei".

Puterea de emisie de la o „zonă" de suprafață radiantă pătrată cu latura B, într-un mediu caracterizat de un indice de refracție μ, este:

$$E_g = \varepsilon_s B^2\mu^2\sigma T_s^4 \, . \tag{4}$$

În cazul „zonelor" care nu sînt pătrate sau cuburi trebuie aplicați factori de corecție pentru formă.

2. Schimbul direct de energie între „zone"

Schimbul de energie între două „zone" din sistem este dat de suma fluxului radiant direct între cele două „zone" și numărul infinit de raze reflectate în incintă, datorate energiei care își are originea în oricare din cele două „zone". Celelalte „zone" din sistem sînt incluse în formulă doar ca reflectori, dacă sînt „zone" de suprafață, și numai ca absorbanți, dacă sînt „zone" de gaz.

Într-o primă aproximație se poate ține seamă numai de schimbul direct dintre două „zone", considerînd schimbul de energie într-un sistem cu pereți negri. Fluxul de energie radiantă unidirecțională de la „zona" sursă (primul indice) la „zona" receptoare (al doilea indice) este [4]:

$$q_{s_is_j} = (\overline{s_is_j})\mu^2\sigma T_{s_i}^4 \tag{5}$$

$$q_{s_ig_j} = (\overline{s_ig_j})\mu^2\sigma T_{s_i}^4 \tag{6}$$

$$q_{g_ig_j} = (\overline{g_ig_j})\mu^2\sigma T_{g_i}^4 \tag{7}$$

$$q_{g_is_j} = (\overline{g_is_j})\mu^2\sigma T_{g_i}^4 \tag{8}$$

Suprafețele de schimb direct $\overline{s_is_j}$, $\overline{s_ig_j}$, $\overline{g_ig_j}$, $\overline{g_is_j}$, ce apar în relațiile (5—8) se calculează ca produs a doi termeni. Primul termen are dimensiunile unei arii și este în cazul unei „zone" de suprafață aria efectivă, iar în cazul unei „zone" de gaz de patru ori produsul dintre volumul efectiv al „zonei" de gaz și coeficientul său de absorbție. Al doilea termen este „factorul de recepție", care se calculează în trei moduri diferite, în funcție de situația „zonelor":

— dacă emițătorul și receptorul sînt „zone" de suprafață separate printr-o „zonă" de gaz neabsorbant, factorul de recepție este chiar factorul de vedere directă [4];

— dacă emițătorul și receptorul sînt separate de o „zonă" de gaz absorbant, factorul de recepție se calculează cu o funcție în care variabilele sînt factorul de vedere directă și transmitanța gazului:

$$f = \varphi(F, \xi) \tag{9}$$

— dacă receptorul este o „zonă" de gaz, funcția depinde și de coeficientul de absorbție al receptorului:

$$f = \varphi(F, \xi, \alpha) \tag{10}$$

3. Calculul factorilor de recepție

Relațiile utilizate pentru calculul factorilor de recepție, de forma unor integrale multiple, se găsesc specificate în literatură [1, 4], în funcție de poziția relativă a „zonelor" și de natura lor:

— două „zone" de suprafață paralele;
— două „zone" de suprafață perpendiculare;
— două „zone" de gaz;
— o „zonă" de gaz și o „zonă" de suprafață.

În acest din urmă caz se utilizează relații distincte de calcul, după cum emițătorul de energie este o „zonă" de suprafață sau o „zonă" de gaz.

Distanțele spațiale utilizate în calculul factorilor de recepție se raportează la centrele „zonelor", pătrate sau cuburi, așa cum rezultă și din figura 1.

Din indicațiile existente în literatură [4], pentru distanțe spațiale suficient de mari, integralele pot fi aproximate cu funcția de sub integrală. În literatură [4] sînt date diagrame pentru calculul integralelor multiple în funcție de (kB) și distanțele spațiale pe cele trei direcții de coordonate.

4. Calculul suprafețelor de schimb direct

Fluxul caloric net între o „zonă" de gaz și o „zonă" de suprafață este egal cu diferența termenilor celor două fluxuri calorice unidirecționale. Cînd cele

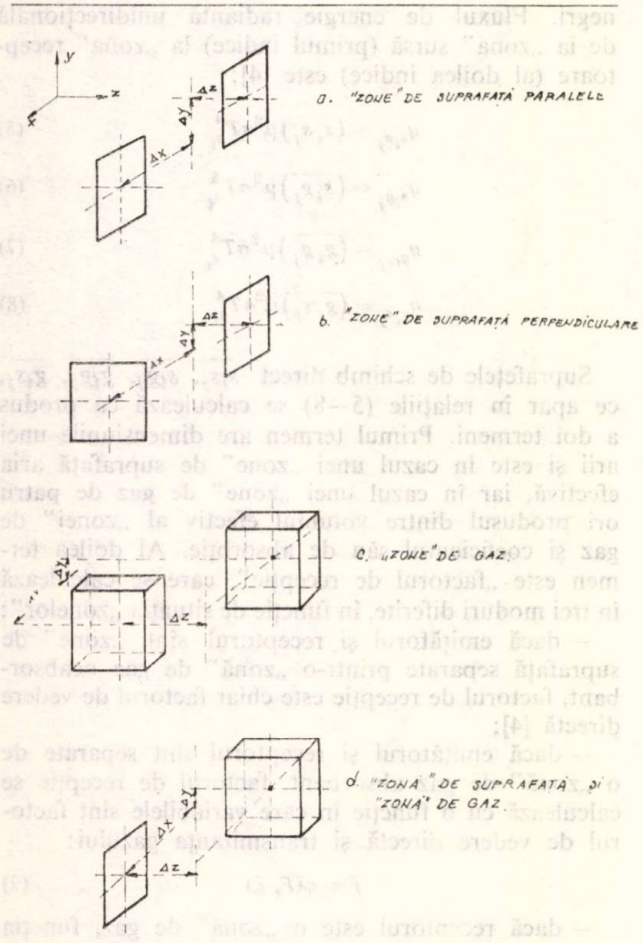


Fig. 1. Geometria considerată în calculul factorilor de recepție:
a — „zone" de suprafață paralele; *b* — „zone" de suprafață perpendiculare; *c* — „zone" de gaz; *d* — „zone" de suprafață și „zone" de gaz

două „zone" sînt la aceeași temperatură, diferența celor două fluxuri trebuie să fie zero [3]. Rezultă deci:

$$\overline{g_i s_j} = \overline{s_j g_i} \tag{11}$$

$$\overline{g_i g_j} = \overline{g_j g_i} \tag{12}$$

$$\overline{s_i s_j} = \overline{s_j s_i} \tag{13}$$

Ținînd cont de cele expuse anterior, formulele pentru calculul suprafețelor de schimb direct devin [3]:

$$\overline{g_i g_j} = 4kB^3 \sum_j f_{g_i g_j} \tag{14}$$

$$\overline{g_i s_j} = 4kB^3 \sum_j f_{g_i s_j} \tag{15}$$

$$\overline{s_i g_j} = B^2 \sum_j f_{s_i g_j} \tag{16}$$

$$\overline{s_i s_j} = B^2 \sum_j f_{s_i s_j} \tag{17}$$

$$j = 1, 2, \ldots,$$

iar pentru aceeași „zonă" de gaz relația (14) se scrie:

$$\overline{g_i g_i} = 4kB^3 f_{ii} = 4kB^3(1 - \Phi) \tag{18}$$

Suma suprafețelor de schimb direct reprezentînd fluxul de energie raportat la unitatea de putere de emisie, de la oricare „zonă" către fiecare din celelalte „zone" din incinta radiantă, inclusiv „zona" pentru care se scrie relația, trebuie să fie egală cu energia ce își are originea în această „zonă":

$$\sum_i \overline{s_j s_i} + \sum_i \overline{s_j g_i} = A_{sj} \quad j = 1, 2, \ldots, n \tag{19}$$

$$\sum_i \overline{g_j g_i} + \sum_i \overline{g_j s_i} = 4kV_{gj} \quad j = 1, 2, \ldots, m \tag{20}$$

Aceste relații prezintă o deosebită importanță în verificarea calculelor suprafețelor de schimb de energie direct.

5. Calculul schimbului de energie total între „zone"

Introducerea suprafeței de schimb total este necesară, deoarece schimbul energetic între două „zone" este influențat și de reflexiile multiple de pe toate „zonele" din incintă. Calculul suprafețelor de schimb total necesită cunoașterea tuturor „zonelor" care se pot „vedea" direct sau prin reflexie, spre deosebire de cele directe, care iau în considerare numai două „zone". Considerînd „zonele" de suprafață radiatori absoluți [1, 2], fluxul de energie radiantă este:

$$Q_{i \to j} = \overline{S_i S_j} \cdot E_i \tag{21}$$

Coeficienții de emisie și absorbție se pot considera într-o primă aproximație independenți de temperatură, caz în care și suprafețele de schimb total sînt independente de temperatură, ceea ce simplifică relațiile de calcul. În consecință, ținînd seama de faptul că:

$$\overline{S_i S_j} = \overline{S_j S_i} \tag{22}$$

fluxul termic net între două „zone "de suprafață (i) și (j) este:

$$\overline{Q_{i \rightleftharpoons j}} = \overline{S_i S_j}(E_i - E_j) = \overline{S_j S_i}(E_i - E_j) \tag{23}$$

Introducînd noțiunile de flux incident (H) și flux reflectat ($R = \rho H$), rezultă că densitatea fluxului termic ce pleacă dintr-o „zonă" este:

$$W = \varepsilon \cdot E + R \tag{24}$$

Densitatea fluxului net radiant este în această situație:

$$q_{n,r} = W - H = \frac{\varepsilon}{\rho}(E - W) \tag{25}$$

iar densitatea fluxului net incident:

$$H = (W - \varepsilon \cdot E)/\rho \tag{26}$$

Dintr-un bilanț energetic pentru o „zonă" (j) rezultă ecuația:

$$A_j \frac{W_j - \varepsilon_j E_j}{\rho_j} = \sum_i W_i \cdot \overline{s_i s_j} \tag{27}$$

Bilanțul energetic pentru toate „zonele" (j) este reprezentat printr-un sistem de ecuații liniare:

$$\begin{bmatrix} \overline{s_1s_1} - \frac{A_1}{\rho_1}\overline{s_1s_2} & \overline{s_1s_3}\ldots \\ \overline{s_1s_2} & \overline{s_2s_2} - \frac{A_2}{\rho_2}\overline{s_2s_3}\ldots \\ \overline{s_1s_3} & \overline{s_2s_3} \quad \overline{s_3s_3} - \frac{A_3}{\rho_3}\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \\ \ldots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{A_1\varepsilon_1}{\rho_1}E_1 \\ -\frac{A_2\varepsilon_2}{\rho_2}E_2 \\ -\frac{A_3\varepsilon_3}{\rho_3}E_3 \\ \ldots\ldots \end{bmatrix} \tag{28}$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații (28) se obțin valorile densităților fluxurilor termice ${}_jW_i$ ce pleacă dintr-o „zonă" (j) și sînt recepționate de o „zonă" (i).

Evaluarea suprafețelor de interschimb total se simplifică dacă se consideră că toate „zonele" au putere de emisie nulă, cu excepția uneia singure. Se consideră, de asemenea, că acea „zonă" exceptată are o temperatură pentru care puterea sa de emisie este egală cu unitatea (corp „negru"). Ca urmare, în ansamblu va exista un flux termic radiant de la și spre fiecare „zonă" din incinta radiantă, precum și un flux radiant de la și spre „zona" exceptată, datorate numai emisiei avînd ca sursă această „zonă" și reflexiilor multiple din incintă. Dar într-o incintă radiantă, considerată „neagră", fluxul reflectat va fi nul.

Admițînd aceste simplificări, densitatea de flux a unei „zone" se notează ${}_{s_i}R_{s_j}$, în care primul indice indică sursa de energie, iar al doilea indice indică suprafața reflectoare. Dacă „zona" de gaz g_i este singura emițătoare din sistem, densitățile de flux termic ce părăsesc suprafețele $s_1, s_2, \ldots$, sînt ${}_{g_i}R_{s_1}$, ${}_{g_i}R_{s_2}, \ldots$ În mod similar, pentru „zonele" de suprafață densitățile de flux se notează cu ${}_{s_i}R_{s_j}$.

Scriind bilanțul energetic pentru o suprafață radiantă (k), rezultă relația:

$$\sum_j \overline{s_i s_j} \cdot {}_{s_k}R_{s_j} - \frac{A_{s_i} \cdot {}_{s_i}R_{s_i}}{\rho_{s_i}} = -\varepsilon_{s_k}\overline{s_i s_k} \tag{29}$$

$k,\ i = 1, 2, \ldots, n$

iar pentru toate „zonele" de suprafață rezultă sistemul de ecuații:

$$\begin{bmatrix} \overline{s_1s_1} - \frac{A_1}{\rho_1} & \overline{s_1s_2} & \ldots \\ \overline{s_1s_2} & \overline{s_2s_2} - \frac{A_2}{\rho_2} & \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} {}_{s_k}R_{s_1} \\ {}_{s_k}R_{s_2} \\ \ldots\ldots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\varepsilon_{s_k} \cdot \overline{s_1 s_k} \\ -\varepsilon_{s_k} \cdot \overline{s_2 s_k} \\ \ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \tag{30}$$

Prin rezolvarea sistemului (30) se obțin valorile densităților de flux pentru fiecare „zonă" de suprafață, cu ajutorul căruia se calculează suprafețele de schimb:

$$\overline{S_iS_j} = \frac{A_{s_j}\varepsilon_{s_j}}{\rho_{s_j}} \cdot {}_{s_i}R_{s_j} = \frac{A_{s_i} \cdot \varepsilon_{s_i}}{\rho_{s_i}} \cdot {}_{s_j}R_{s_i} = \overline{S_j\,S_i} \tag{31}$$

Utilizarea valorilor densităților fluxurilor termice obținute din rezolvarea sistemului de ecuații (28) permite calculul fluxurilor termice nete [4] între două „zone":

$$Q_{j \rightleftharpoons i} = \frac{A_i\,\varepsilon_i}{\rho_i}\left(\frac{{}_jW_i}{E_j} - \delta_{ij}\varepsilon_j\right)(E_j - E_i) =$$

$$= \frac{A_j\,\varepsilon_j}{\rho_j} \cdot \left(\frac{{}_iW_j}{E_i} - \delta_{ij}\varepsilon_i\right)(E_j - E_i) \tag{32}$$

unde funcția δ_{ij} este:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, \text{ pentru } i = j \\ 0, \text{ pentru } i \neq j \end{cases} \tag{33}$$

Suprafețele de schimb total $\overline{G_iS_j}$ și $\overline{S_jG_i}$ se calculează din bilanțul energetic pentru o „zonă" de gaz (k):

$$A_iH_i = \sum_j \overline{s_i s_j} \cdot W_j + \overline{g_k s_i} \cdot E_k,\ i = 1, 2, \ldots, n \tag{34}$$

în care:

$$W_i = \varepsilon_i E_i + \rho_i H_i \tag{35}$$

$$\sum_j \left(\overline{s_i s_j} - \delta_{ij}\frac{A_j}{\rho_j}\right) W_j = -\frac{A_i\varepsilon_i E_i}{\rho_i} - \overline{g_k s_i} \cdot E_k \tag{36}$$

iar:

$k = 1, 2, \ldots, m$

Scriind ecuațiile de bilanț termic pentru fiecare „zonă" de gaz se obține un sistem de ecuații liniare, asemănător cu (28), și care, rezolvat, furnizează valorile densităților de flux W_i ce pleacă dintr-o singură „zonă" emitentă (k).

Fluxul termic net se calculează în acest caz cu relația:

$$Q_{i \rightleftharpoons k} = A_i(W_i - H_i) = A_iW_i\left(1 - \frac{1}{\rho_i}\right) = A_iW_i\varepsilon_i/\rho_i \tag{37}$$

iar suprafețele de schimb total $\overline{G_kS_i}$ și $\overline{S_iG_k}$, cu relația:

$$\overline{G_k\,S_i} = Q_{i \rightleftharpoons k}/(E_i - E_k) \tag{38}$$

Pentru un calcul mai simplificat se fac aceleași considerații ca și în cazul suprafețelor de schimb total $\overline{S_iS_j}$, ecuația de bilanț termic pentru o „zonă" (k) devenind:

$$\sum_j \overline{s_i s_j} \cdot {}_{g_k}R_{s_j} - \frac{A_{s_i} \cdot {}_{g_k}R_{s_i}}{\rho_{s_i}} = -\overline{g_k s_i} \tag{39}$$

$i = 1, 2, \ldots, n;\quad k = 1,2, \ldots, m$

Scriind ecuațiile de bilanț pentru fiecare „zonă" de gaz (k) se obține un sistem de ecuații liniar, care, rezolvat, conduce la obținerea valorilor densităților de flux radiant ${}_{g_k}R_{s_j}$ ce părăsesc suprafețele s_j și provin de la singura „zonă" de gaz emițătoare din sistem (k). În acest caz suprafețele de schimb total se calculează cu relația:

$$\overline{G_kS_j} = \frac{A_{s_j} \cdot \varepsilon_{s_j}}{\rho_j} \cdot {}_{g_k}R_{s_j} = \overline{S_j\,G_k} \tag{40}$$

La calculul suprafețelor totale $\overline{G_i G_j}$ se poate proceda ca și în cazul suprafețelor de schimb total $\overline{S_i S_j}$ sau $\overline{G_i S_j}$, sau se obțin folosind relații de verificare:

$$\sum_i \overline{S_j S_i} + \sum_i \overline{S_j G_i} = \varepsilon_{s_j} \cdot A_{s_j} \tag{41}$$

$$\sum_j \overline{G_i G_j} + \sum_j \overline{G_i S_j} = 4\, k V_{g_i} \tag{42}$$

Dacă se consideră emisia unei „zone" de gaz (m) la valoarea unu (emițător absolut), energia primită de orice altă „zonă" de gaz (n) este egală cu suma radiației directe $\overline{g_i g_j}$, suma produselor fluxului reflectat de fiecare suprafață din sistem înmulțită cu fracția acelui flux care ajunge la „zona" de gaz (n) și este absorbit de „zonă":

$$\overline{G_m G_n} = \overline{g_m g_n} + \sum_i {}^{g}{}_m R_{s_i} \cdot \overline{s_i g_n} \tag{43}$$

6. Fluxurile termice convective și entalpice

În fiecare „zonă" din incintă, fluxul de energie netă transferată este [1]:

$$\int_A G_{m,n}\,(H_C + H_S)\,\mathrm{d}A \tag{44}$$

În această relație, $G_{m.n}$ este componenta debitului G_m, normal la elementul dA, iar H_C și H_S sînt evaluate la temperatura „zonei" din direcția din care curge gazul.

Fluxul convectiv unidirecțional este:

$$\int_A h_C T\,\mathrm{d}A \tag{45}$$

Temperatura utilizată în relația (45) depinde de „zona" sursă de energie. Coeficientul de transfer termic prin convecție se estimează ținînd seamă de difuziunea în regim de curgere turbulent. Coeficienții de flux convectiv se scriu, de exemplu, pentru o „zonă" de gaz g_1, astfel:

$$\gamma_{g_1 g_i} = \frac{\int_A h_C T_{g_1}\,\mathrm{d}A}{E_{g_1}} \tag{46}$$

$$\gamma_{s_1 g_i} = \frac{\int_A h_C T_{s_1}\,\mathrm{d}A}{E_{s_1}} \tag{47}$$

$$\gamma_{g_1 s_i} = \frac{\int_A h_C T_{g_1}\,\mathrm{d}A}{E_{g_1}} \tag{48}$$

iar coeficientul corespunzător pentru un flux de entalpie:

$$\gamma_{g_1 g_i} = \frac{\int_A G_{m,n}(H_S + H_C) T_{g_1}\,\mathrm{d}A}{E_{g_1}} \tag{49}$$

În relațiile (46) — (49) A reprezintă aria comună zonelor 1 și i. Termenii $\gamma_{g_1 s_j}$ apar numai cînd o „zonă" de suprafață s_j care are aria comună cu „zona" de gaz g_1 conține canale prin care gazul curge spre exterior, producînd în acest fel pierderi de flux de entalpie în afara incintei radiante.

7. Calculul emisivității și absorbtivității mediului în cazul gazului real

Gazul real, spre deosebire de gazul cenușiu, ipotetic, cu absorbtivitate și emisivitate uniforme, prezintă o variație a coeficientului de emisie și de absorbție în funcție de cîțiva parametri: lungimea de parcurs a radiației, temperatura și compoziția amestecului de gaze (presiuni parțiale). Astfel, absorbtivitatea sau emisivitatea unui gaz real se calculează [4] cu o relație de forma:

$$\varepsilon_g = \sum_i a_{g_i}\left(1 - \mathrm{e}^{-k_i p l}\right), \quad \text{cu:} \sum_i a_{g_i} = 1 \tag{50}$$

$$\alpha_g = \sum_i a_i\left(1 - \mathrm{e}^{-k_i p l}\right), \quad \text{cu:} \sum_i a_i = 1 \tag{51}$$

unde factorii de pondere a_i sînt funcție de temperatură.

$$a_i = a_i(T) \tag{52}$$

Din relațiile (50) și (51) rezultă că contribuția gazului real la fluxul radiant într-o incintă reprezintă suma contribuțiilor independente a cîtorva gaze „cenușii" cu diferiți coeficienți de absorbție luați cu factori de pondere a_i.

Gazul real din incintele radiante poate fi înlocuit [1] cu două gaze „cenușii", din care unul are coeficientul de absorbție (k) și un factor de pondere (a), iar celălalt un coeficient de absorbție (o) (gaz „clar") și un factor de pondere ($1 - a$). Aceste valori ale coeficientului de absorbție și ale factorului de pondere nu pot fi considerate proprietăți intrinsece ale gazului; ele trebuie determinate pentru fiecare caz în parte. De asemenea, emisivitatea și absorbtivitatea sînt dependente de lungimea drumului parcurs, exprimat prin relația:

$$\varepsilon = a\left(1 - \mathrm{e}^{-kl}\right) \tag{53}$$

Puterea de emisie este în acest caz:

$$\mathrm{d}E_g = 4\, k a \mu^2 \sigma T^4\,\mathrm{d}V \tag{54}$$

Coeficientul a_{g_i} se poate calcula dacă se cunosc două sau mai multe valori ale emisivității (absorbtivității) pentru lungimi diferite ale drumului parcurs (exemplu $1_m, 21_m, 31_m, \ldots$). De pildă, pentru trei valori ale emisivității, rezultă:

$$a_g = \frac{2\,\varepsilon_{g,1_m}}{3 - \left[4\left(\varepsilon_{g,31_m}/\varepsilon_{g,1_m}\right) - 3\right]^{0,5}} \tag{55}$$

Pentru multe gaze și amestecuri de gaze, variația emisivității și absorbtivității în funcție de temperatură și lungimea drumului parcurs se găsesc în literatură [2].

Ca o consecință a acestei metode de lucru, rezultă că suprafețele de schimb total, în cazul gazului real, considerat ca un amestec de gaz „cenușiu" și gaz „clar", trebuie calculate cu relațiile:

$$\overline{SS} = a\,\overline{SS}\,|_k + (1-a)\,\overline{SS}\,|_{k=0} \tag{56}$$

$$\overline{GS} = a\,\overline{GS}\,|_k \tag{57}$$

$$\overline{GG} = a\,\overline{GG}\,|_k \tag{58}$$

Dependența de temperatură a emisivității, respectiv absorbtivității, este concentrată în factori de pondere și în coeficientul de absorbție. Variația produsului coeficient de absorbție, lungimea de parcurs (kl), cu temperatura, în cazul amestecului gazos: bioxid de carbon — vapori de apă, este de mică importanță, mai ales pentru valori mici ale produsului. În schimb, variația factorilor de pondere (a) cu temperatura este importantă și figurează ca sursă de erori în medierile folosite pentru cuptoarele cu variații mari de temperatură în spațiu. În relațiile (56) — (58), factorii de pondere se evaluează la temperatura corespunzătoare fiecărei „zone" din incintă. Pentru o precizie și mai mare a calculelor se ține seamă și de variația coeficientului de absorbție cu temperatura. Cînd se cunoaște aproximativ temperatura medie din cuptor, se pot corela emisivitatea gazului și factorii de pondere pe un interval de temperatură în jurul valorii medii, într-o formă convenabilă, dependentă doar de temperatură.

Variațiile locale ale concentrațiilor componenților gazului absorbant influențează valorile coeficienților de absorbție [2]. Valorile medii pe distanța (r) se calculează cu relația:

$$k_m = \frac{1}{r}\int_0^r k\,\mathrm{d}r \tag{59}$$

Dacă k_1 și k_2 sînt coeficienții de absorbție a două „zone" de gaz g_1 și g_2, atunci suprafețele de schimb direct se calculează:

$$\overline{g_1 g_2}\,|_{k\text{-variabil}} = \overline{g_1 g_2}\,|_{k_m} \cdot \left(\frac{k_1 \cdot k_2}{k_m^2}\right) \tag{60}$$

unde:

$$\overline{g_1 g_2}\,|_{k_m} = 4\,k_m^2\,B^6\,\mathrm{c}^{-k_m r}/(\pi r^2) \tag{61}$$

Analog se procedează și în cazul celorlalte suprafețe de schimb direct $\overline{ss}$, $\overline{sg}$, $\overline{gg}$. Se calculează suprafețele de schimb direct într-o primă fază cu coeficientul de absorbție ca valoare medie și apoi se corectează cu respectiv 1, k_1/k_m, k_2/k_m. Folosirea acestui procedeu pleacă de la presupunerea că produsele de combustie de concentrație mai mare se află în centrul incintei radiante cu o probabilitate mai mare decît lîngă pereți.

8. Bilanțurile energetice ale „zonelor" din incinta radiantă

Pentru o zonă de suprafață (i), bilanțul energetic pune în evidență schimburile de fluxuri radiante dintre celelalte „zone" și „zona" în cauză:

$$E_{g_1}(\overline{G_1 S_i} + \gamma_{g_1 s_i}) + E_{g_2}(\overline{G_2 S_i} + \gamma_{g_2 s_i}) + \ldots +$$
$$+ E_{g_{10}}(\overline{G_{10} S_i}) + E_{g_{11}}(\overline{G_{11} S_i}) + \ldots + E_{s_1}(\overline{S_1 S_i}) + \ldots +$$
$$+ E_{s_i}\left(\overline{S_i S_i} - \varepsilon_{s_i} A_{s_i} - \sum_j \gamma_{s_i g_j}\right) + E_{s,i+1}(\overline{S_{i+1} S_i}) + \ldots +$$
$$+ \ldots - q_{s_i} - C_{s_i}\frac{\partial T_{s_i}}{\partial t} = 0 \tag{62}$$

În regim staționar, temperatura „zonei" de suprafață (i) este constantă și, deci, derivata ei în raport cu timpul este nulă. Termenul q_{s_i} reprezintă convecția netă spre exterior prin „zona" respectivă.

Pentru o „zonă" de gaz (k), bilanțul energetic se scrie astfel:

$$E_{g_1}[(\overline{G_1 G_k}) + \gamma_{g_1 g_k} + \eta_{g_1 g_k}] + \ldots + E_{g_{10}}(\overline{G_{10} G_k}) +$$
$$+ E_{g_{11}}(\overline{G_{11} G_k}) + \ldots + E_{g_k}\left(\overline{G_k G_k} - 4\,kaV_{g_k} -\right.$$
$$\left. - \sum_i \gamma_{g_k g_i} - \sum_j \gamma_{g_k s_j} - \sum_i \eta_{g_k g_i} - \sum_j \eta_{g_k s_j}\right) +$$
$$+ \ldots + E_{s_1}(\overline{G_k S_1} + \gamma_{g_k s_1}) + \ldots + E_{s_{10}}(\overline{G_k S_{10}}) +$$
$$+ \ldots + \dot{M}(H_C + H_S)_m - C_{g_k}\,\partial T_{g_k}/\partial t = 0 \tag{63}$$

În relațiile (62) și (63) indicii dublați semnifică „zone" care nu au laturi comune cu „zona" considerată, iar indicii simpli, „zone" de graniță comună cu „zona" de suprafață sau gaz.

Se utilizează, de asemenea, convenția conform căreia fluxul termic pozitiv reprezintă fluxul termic spre „zona" pentru care se scrie bilanțul energetic, iar fluxul termic negativ, fluxul ce pleacă de la „zona" respectivă. Termenii $\eta_{g_k g_i}$ reprezintă coeficienți de flux entalpic pentru cazul cînd gazul curge din „zona" de gaz (k) spre „zona" de gaz (i). Termenul $\dot{M}(H_C + H_S)$ reprezintă debitul entalpic adus din exterior cu debitul de gaz și apare pentru „zone" de gaz ce au graniță cu suprafețe prin care se introduce gaz. Ultimul termen al ecuației (63) este un element de nestaționaritate. În scrierea ecuațiilor de bilanț energetic se ține seama de substituțiile:

$$E_{g_1}\gamma_{g_1 g_k} = \int_A h_C T_{g_1}\,\mathrm{d}A \tag{64}$$

$$E_{s_1}\gamma_{s_1 g_k} = \int_A h_C T_{s_1}\,\mathrm{d}A \tag{65}$$

$$E_{g_1}\eta_{g_1 g_k} = \int_A G_{m,n}(H_S + H_C)_{T_{g_1}}\,\mathrm{d}A \tag{66}$$

$$E_{g_k}\eta_{g_k s_j} = \int_A G_{m,n}(H_S + H_C)_{T_{g_k}}\,\mathrm{d}A \tag{67}$$

$$E_{g_1}\gamma_{g_1 s_k} = \int_A h_C T_{g_1}\,\mathrm{d}A \quad \text{ș.a.m.d.} \tag{68}$$

Dacă se ține seamă de faptul că:

$$E_g = \sigma T_g^4 \quad \text{și} \quad E_s = \sigma T_s^4 \tag{69}$$

și că pe „zonele" de gaz și interfețele acestora temperatura este constantă, se poate scrie:

$$\int_A h_C T_g \, dA = T_g \int_A h_C \, dA \tag{70}$$

și folosind notațiile $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$, pentru a desemna coeficienții sistemului de ecuații neliniare, acesta se poate scrie:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{m} \alpha_{i,k} T_{g_i}^4 - \alpha'_{k,k} T_{g_k}^4 + \sum_{j=1}^{n} \alpha_{j,k} T_{s_j}^4 + \beta_k T_{g_k} + \gamma_k = 0 \\ \sum_{i=1}^{m} \alpha_{i,l} T_{g_i}^4 + \sum_{j=1}^{n} \alpha_{j,l} T_{s_j}^4 - \alpha'_{l,l} T_{s_l}^4 + \beta_l T_{s_l} + \gamma_l = 0 \end{cases}$$

$$k = 1, 2, \ldots, m$$
$$l = 1, 2, \ldots, n \tag{71}$$

Termenii β_k și β_l provin din termenii convectivi și/sau din fluxuri calorice transmise în exterior, respectiv din fluxuri calorice nete pe „zone" de gaz, care pot fi de căldură sensibilă și/sau căldură de reacție provenită din reacția de combustie.

Căldura transmisă în exterior prin pereți prin conducție și/sau convecție se calculează cu relația uzuală:

$$Q_p = -K_T S_T (T_S - T_e) \tag{72}$$

iar pentru „zonele" de gaz căldura netă cedată neradiativ are forma:

$$Q_p = G(H_{C,e} - H_{C,g}) + GH_{S,g} \tag{73}$$

Prin rezolvarea sistemului neliniar (71) se obțin temperaturile „zonelor" de gaz și ale „zonelor" de suprafață din toată incinta radiantă. Procedura de rezolvare pornește de la un cîmp uniform de temperaturi, care este îmbunătățit succesiv printr-un calcul iterativ.

Algoritmul de rezolvare a modelului matematic și programul de calcul se vor prezenta în partea a II-a a lucrării.

Notații

a_i — factori de pondere în calculul coeficientului de emisie (absorbție);
A, S_T — suprafață de transfer termic, m²;
B — latura unei „zone" din incinta radiantă, m;
C — capacitatea calorică, J/grd;
E — densitate de flux de energie emisă, J/m²s;
f — factor de recepție;
F — factor de vedere directă;
G_m, M — debit molar., kmol/s, sau debit molar raportat la unitatea de suprafață, kmol/m².s, (ec. 44,49);
$g_i g_j$ — suprafață de interschimb direct „zonă" de gaz — „zonă" de gaz, m²;
$g_i s_j$ — suprafață de interschimb direct „zonă" de gaz — „zonă" de suprafață, m²;
$\overline{G_i G_j}$ — suprafață de interschimb total „zonă" de gaz — „zonă" de gaz, m²;
$\overline{G_i S_j}$ — suprafață de interschimb total „zonă" de gaz — „zonă" de suprafață, m²;
h_C — coeficient convectiv, J/m²s grd;
H — densitate de flux incident, J/m²s;
H_C — entalpie molară sensibilă, J/mol;
H_S — entalpie molară de reacție, J/mol;
K_T — coeficient total de transfer termic J/m²s grd
k — coeficient de absorbție fracțională, m⁻¹ (ec. 53) m⁻¹ atm⁻¹ ec.50,51);
l — lungime de parcurs a razei luminoase, m (ec.53);
m — numărul de „zone" de gaz din inc inta radiantă
n — numărul de „zone" de suprafață din incinta radiantă;
p — presiune parțială a gazelor, atm;
Q, q — flux caloric, J/s;
R — densitate de flux reflectat, J/m²s;
r — distanță spațială, m;
$\overline{s_i s_j}$ — suprafață de interschimb direct „zonă" de suprafață — „zonă" de suprafață, m²;
$\overline{S_i S_j}$ — suprafață de interschimb total „zonă" de suprafață — „zonă" de suprafață, m²;
T — temperatura, K;
$\bar{T}$ — temperatura medie, K;
V — volum, m³;
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$ — distanțe spațiale pe cele trei axe de coordonate, m;
W — densitate de flux de energie ce pleacă dintr-o „zonă" (emis + reflectat), J/m²s.

Litere grecești

α — coeficient de absorbție al receptorului, sau notație pentru sistemul neliniar de ecuații (71);
β — notație pentru sistemul neliniar de ecuații (71);
γ — coeficient de flux convectiv, m² (ecuația 46), sau notație pentru sistemul neliniar de ecuații (71);
ε — coeficient de emisie al receptorului;
η — coeficient de flux entalpic, m² (ecuația 49);
λ — coeficient de conductibilitate termică (J/m²sK⁴);
μ — indice de refracție al mediului;
ξ — transmitanța gazului;
ρ — complementarul coeficientului de emisie ($= 1 - \varepsilon$);
σ — emisivitatea corpului negru absolut (5,68 W/m²K⁴);

Indici:

c — corp din incinta radiantă;
e — exterior;
g — gaz;
m — valori medii;
n — componentă normală la suprafață;
s — suprafață;
z — zidărie

Bibliografie

1. HOTTEL, H. C., COHEN, E., A. I. Ch. E. J. nr. 4. 1958
2. HOTTEL, H. C., SAROFIM, A. S., Radiativ Transfer, McGraw Hill Book Comp. New York, 1967
3. ECKERT, E., HLAVACEK, V., MAREK, M., Verfahrenst Technik, nr. 5, 1968
4. PETRYSCHUK, W. F., JOHNSON. A.I., The Canad Journal Chem. Eng., vol. 46, nr. 3, 1968

Intrat în redacție: 7. II. 1981.

* * *

LEONARD BADEA

Modelarea bilanțurilor de materiale ale instalațiilor chimice prin abordare sistemică

C.Z. 66.012.2

Lucrarea tratează descrierea, într-o formă generală, a cîtorva modele matematice reprezentative pentru calculul bilanțurilor de materiale ale instalațiilor chimice prin abordare sistemică.
Sînt prezentate trei exemple de aplicare a modelelor la sisteme simplificate.
Se prezintă, de asemenea, un model pentru optimizarea bilanțului de materiale al unui sistem care funcționează atît în condițiile variației în timp a scopului cît și în condiții de risc și incertitudine a parametrilor.

The paper deals with the description, in a general form, of several illustrative mathematical models for computing the material balances of chemical plants by system approach. Three examples of model application to simplified systems are presented. A model for optimizing the material balance of a system operating both under conditions of purpose time variation as well as risk and uncertainty of parameters is also presented

В работе описано в общем виде несколько характерных математических моделей расчета материальных балансов химических установок системовым подходом. Представлено три примера приложения моделей к упрощенным системам. Представлена, также модель оптимизации материальных балансов системы, работающей как в условиях изменения цели в течении времени также и риска и неуверенности параметров.

Rolul determinant pe care bilanțurile de materiale îl au pentru dimensionarea instalațiilor tehnologice, pe de o parte, și dificultățile de calcul care apar în cazul instalațiilor caracterizate printr-un mare număr de utilaje interdependente funcțional, fluxuri de materiale și componenți, pe de altă parte, impun elaborarea unor modele matematice eficiente atît din punctul de vedere al preciziei de calcul, cît și al operativității aplicării lor.

Modele matematice capabile să răspundă acestor cerințe pot fi obținute prin abordare sistemică. În acest scop se consideră că instalația reprezintă un sistem constituit din subsisteme interdependente care sînt interconectate prin fluxuri de materiale formate din amestecuri de componenți (specii). Subsistemul este o diviziune reală sau arbitrară a instalației cu caracteristici corespunzătoare unei comportări independente și necesităților de analiză a instalației. Se consideră că subsistemul este o „cutie neagră" ale cărei performanțe tehnice pot fi exprimate fără uarea în considerare a structurii sale interne.

Bilanțul de materiale al sistemului se exprimă prin relații între variabilele de intrare în fiecare subsistem și cele de ieșire din acesta iar variabilele reprezintă cantități ale componenților sau capacități ale subsistemelor.

Sînt cunoscute cîteva lucrări care descriu modele matematice liniare pentru calculul bilanțurilor de materiale ale unor instalații simplificate de tipuri frecvent întîlnite în industria chimică [1—4] sau cu un caracter general care se referă la instalații constituite dintr-un număr oarecare de utilaje, fluxuri de materiale și componenți [5, 6].

Aceste modele pot fi scrise în forma generală:

$$\sum_u c_{tu} x_u = d_t \qquad (1)$$

unde:

x_u sînt necunoscute;

c_{tu}, d_t — constante.

Rezolvarea modelelor implică existența unui număr de ecuații (1) egal cu numărul de necunoscute x_u. În cazul unui număr mic de ecuații se folosesc metodele obișnuite de rezolvare a sistemelor de n ecuații cu n necunoscute. Pentru sisteme de ecuații de dimensiuni mari se folosesc pentru rezolvare algoritmi bazați pe metoda Gauss-Jordan.

În figura 1 este reprezentat, pentru exemplificare, un sistem constituit din două subsisteme inter-

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică, București.

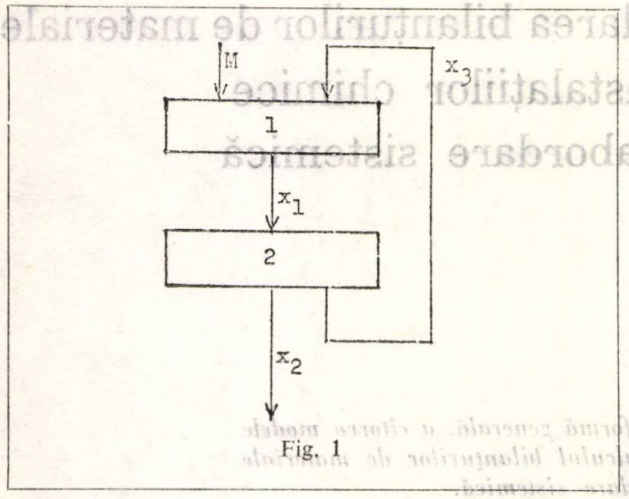


Fig. 1

conectate prin fluxurile de materiale formate din cantităţile de component x_1 şi x_3.

Sistemul este alimentat cu materia primă M. Din sistem rezultă cantitatea de produs finit x_2.

În conformitate cu relaţiile (1) modelul matematic al bilanţului de materiale al sistemului este constituit din ecuaţiile:

$$x_1 = c_1(M + x_3)$$

$$x_2 = c_2 x_1$$

$$x_3 = c_3 x_1$$

sau:

$$x_1 - c_1 x_3 = c_1 M$$

$$c_2 x_1 - x_2 = 0$$

$$c_3 x_1 - x_3 = 0$$

sau, încă:

$$c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + c_{13}x_3 = d_1$$

$$c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + c_{23}x_3 = d_2$$

$$c_{31}x_1 + c_{32}x_2 + c_{33}x_3 = d_3$$

unde:

$$c_{11} = 1,\ c_{12} = 0,\ c_{13} = -c_1,\ d_1 = c_1 M,\ c_{21} = c_2,\ c_{22} = -1,$$

$$c_{23} = 0,\ d_2 = 0,\ c_{31} = c_3,\ c_{32} = 0,\ c_{33} = -1,\ d_3 = 0.$$

c_1, c_2, c_3 sînt constante de transformare a cantităţilor de componenţi.

Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii se obţin valorile cantităţilor de component $x_1 - x_3$ care rezultă din materia primă M.

Aceste modele prezintă dezavantajul că nu pot fi aplicate pentru optimizarea bilanţurilor de materiale ale sistemelor.

Un model care elimină în parte acest dezavantaj [7] poate fi scris sub forma generală:

$$F(\text{opt}) = \text{opt}\left(\sum_u x_u\right) \tag{2.1}$$

$$\sum_u c_{tu}x_u = d_t, \tag{2.2}$$

unde

F (opt) este valoarea maximă sau minimă a sumei necunoscutelor x_u. Aceste necunoscute pot reprezenta cantităţi de produse finite sau de materii prime proaspete.

În figura 2 este reprezentat un sistem constituit din două subsisteme care realizează produsul finit P din cantităţile de materii prime proaspete x_2 sau x_3. Subsistemele sînt interconectate prin cantităţile de component x_1 şi x_4.

Modelul bilanţului de materiale al sistemului, conform relaţiilor (2.1) şi (2.2) este:

$$F(\text{opt}) = \min(x_2 + x_3)$$

$$x_1 = c_1 x_2 + c_{1'} x_3 + c_{1''} x_4$$

$$x_4 = c_4 x_1$$

$$P = c_P x_1$$

unde:

c_1, $c_{1'}$, $c_{1''}$ c_4, c_P sînt constante de transformare a cantităţilor de componenţi.

Funcţia obiectiv reprezintă cantitatea minimă a materiilor prime proaspete.

Modelul are un grad de libertate (4 necunoscute şi 3 ecuaţii).

Soluţia optimă, obţinută cu un algoritm Simplex, arată care dintre cantităţile de materie primă proaspătă x_2 sau x_3 se utilizează.

Aceste modele prezintă dezavantajul folosirii unor criterii de optimizare neeconomice.

Un model bazat pe criterii de optimizare economice [8] poate fi scris în forma generală:

$$F(\text{opt}) = \text{opt}\left[\sum_u v_u G_u (x_u/G_u)^{a_u}\right] \tag{3.1}$$

$$\sum_u{}' c_{tu}x_u = d_t \tag{3.2}$$

$$x_{r'} \Big/ \sum_{r'} x_{r'} = x_{r''} \Big/ \sum_{r''} x_{r''} \tag{3.3}$$

unde:

F opt) este valoarea maximă a beneficiului sau valoarea minimă a cheltuielilor de fabricaţie ale sistemului;

$x_{r'}$, $x_{r''}$ — necunoscute reprezentînd cantităţi ale componenţilor fluxurilor de materiale pentru care există opţiunea distribuirii lor la un subsistem sau în exteriorul sistemului;

G_u — cantităţi de referinţă;

v_u — costurile cantităţilor G_u;

a_u — coeficienţi de ridicare la scară.

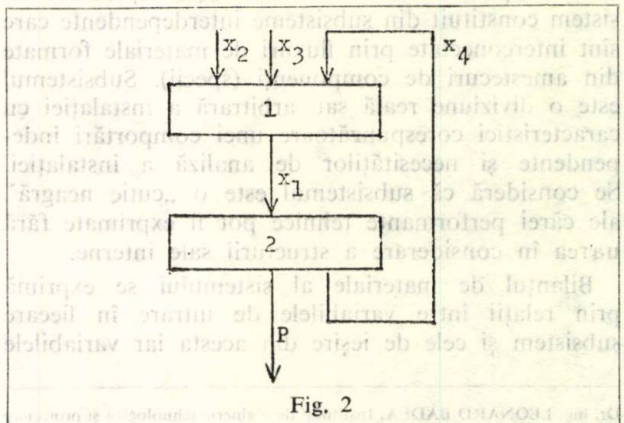


Fig. 2

În figura 3 este reprezentat un sistem constituit din două subsisteme interconectate prin două fluxuri de materiale formate din cantităţile de component x_1, x_3, respectiv x_7. Sistemul este alimentat cu materia primă M. Din sistem rezultă cantitatea de produs finit x_5. Fluxul de materiale rezultat de la primul subsistem poate alimenta cel de-al doilea subsistem sau poate fi distribuit în exteriorul sistemului ca produs intermediar. De asemenea, fluxul de materiale rezultat de la al doilea subsistem poate fi recirculat la primul subsistem sau poate fi distribuit în exteriorul sistemului.

În conformitate cu relaţiile (3.1) — (3.3) rezultă:

$$F(\text{opt}) = \max [v_2 x_2 + v_4 x_4 + v_5 x_5 + v_6 x_6 - v_M M - v_8 G_8 (x_8/G_8)^{a_8} - v_9 G_9 (x_9/G_9)^{a_9}]$$

$$x_8 = M + x_7$$

$$x_1 + x_2 = c_1 x_8$$

$$x_3 + x_4 = c_3 x_8$$

$$x_9 = x_1 + x_3$$

$$x_5 = c_5 x_9$$

$$x_6 + x_7 = c_6 x_9$$

$$x_1/(x_1 + x_3) = x_2/(x_2 + x_4)$$

unde:

c_1, c_3, c_5, c_6 sînt constante de transformare a cantităţilor de component;

v_2, v_4, v_5, v_6, v_M, v_8, v_9 — costurile cantităţilor x_2, x_4, x_5, x_6, M, G_8, G_9;

G_8, G_9 — cantităţi de referinţă;

a_8, a_9 — coeficienţi de ridicare la scară a costurilor $v_8 G_8$, $v_9 G_9$.

F (opt) reprezintă beneficiul maxim al sistemului exprimat ca diferenţa dintre valoarea produselor rezultate şi costurile materiei prime şi de operare în subsisteme.

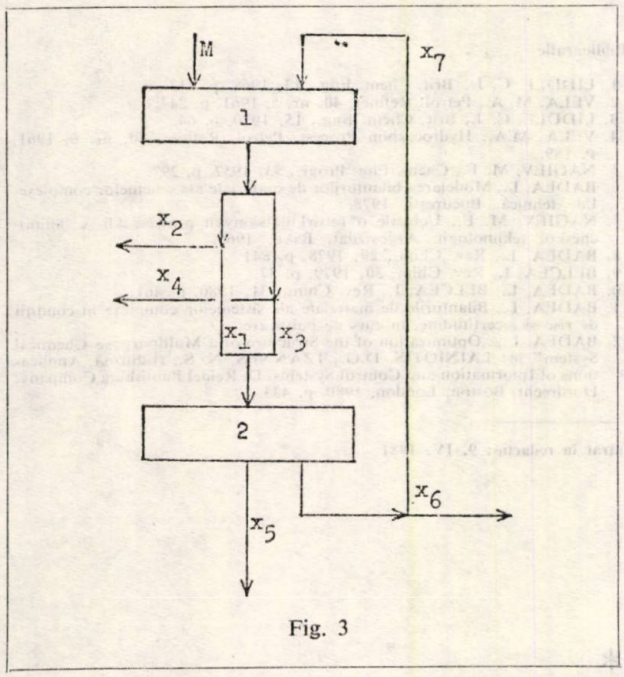


Fig. 3

Ultima restricţie a modelului exprimă condiţia ca fluxul de materiale care rezultă din primul subsistem şi alimentează cel de-al doilea subsistem (constituit din cantităţile x_1 şi x_3) să aibă aceeaşi compoziţie cu fluxul de materiale care este distribuit în exteriorul sistemului (constituit din cantităţile x_2 şi x_4).

Modelul are două grade de libertate (9 necunoscute şi 7 restricţii) care corespund celor două posibilităţi de distribuire a fluxurilor de materiale în exteriorul sistemului.

Soluţia modelului indică bilanţul optim de materiale al sistemului concomitent cu structura optimă a sistemului.

Modelul, care este neliniar deoarece funcţia obiectiv şi ultima restricţie sînt neliniare, poate fi rezolvat cu ajutorul unui algoritm bazat pe programare neliniară [9].

Modelul constituit din relaţiile (3.1) — (3.3) poate fi aplicat la sisteme constituite dintr-un număr oarecare de subsisteme de diferite tipuri (transformare, separare, amestecare, transformare şi separare) şi caracterizate printr-un număr oarecare de fluxuri de materiale formate fiecare dintr-un număr oarecare de componenţi, limitarea utilizării lui depinzînd de performanţele programului de calcul şi ale calculatorului disponibil.

Modelul permite elaborarea unui program pentru generarea automată a modelelor bilanţurilor de materiale ale sistemelor în cazuri particulare şi alegerea metodei de rezolvare a acestora [10].

Preocupările pentru perfecţionarea metodelor de proiectare, concomitent cu dezvoltarea ştiinţelor modelării matematice a sistemelor complexe şi calculatoarelor electronice, au impus elaborarea unor metode şi modele pentru calculul bilanţurilor de materiale în condiţiile variaţiei în timp a parametrilor.

O asemenea metodă, elaborată recent [11], pentru sisteme cu parametrii în condiţii de risc şi incertitudine constă din aplicarea consecutivă a unui model neliniar pentru optimizarea bilanţului de materiale în cazul cel mai probabil de funcţionare a sistemului şi a unui model liniar pentru corectarea soluţiei primului model în cazul cel mai defavorabil de funcţionare a fiecărui subsistem.

Constantele modelului se consideră că variază între valori minime şi valori maxime.

Rezultatele permit optimizarea funcţionării sistemului în cazul cel mai probabil şi dimensionarea capacităţilor utilajelor instalaţiei respective corespunzător unei soluţii optime (parţiale) de compromis.

Atunci cînd scopul (funcţiunea) sistemului variază în timp, bilanţul de materiale al sistemului (denumit sistem cu scop multiplu) poate fi determinat cu ajutorul unui model bazat pe conceptul că sistemul realizează consecutiv, în diferite intervale de timp, scopurile mai multor sisteme cu scop unic [12].

Constantele modelului se consideră că variază în timp corespunzător variaţiei scopului sistemului.

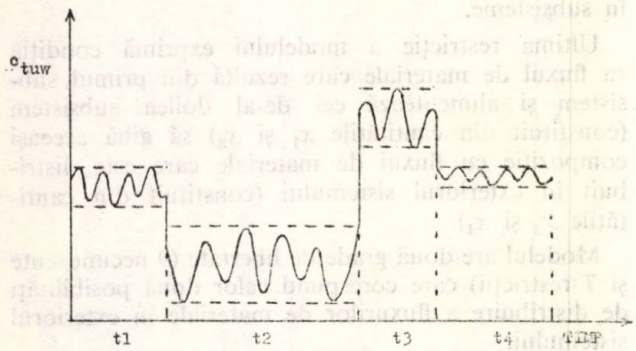


Fig. 4

Soluția obținută cu ajutorul acestui model constituie un compromis optim al soluțiilor care corespund sistemelor cu scop unic care funcționează succesiv.

Stadiul actual al problemei modelării bilanțurilor de materiale prin abordare sistemică și estimările privind evoluția cerințelor proiectării moderne permit să se considere necesar dezvoltarea unor modele pentru optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor care funcționează atît în condițiile variației în timp a scopului, cît și în cele de risc și incertitudine a parametrilor.

Se poate considera că un asemenea sistem, care poate fi denumit „sistem flexibil", este un sistem constituit din subsisteme cu scop multiplu care funcționează în condiții de risc și incertitudine, iar subsistemul cu scop multiplu realizează succesiv, în diferite perioade de timp, scopurile mai multor subsisteme cu scop unic care corespund din punct de vedere constructiv și funcțional.

Modelul bilanțului de materiale al „sistemului flexibil" poate fi scris în următoarea formă generală:

$$F(\text{opt}) = \text{opt}\left\{P_w\left[\sum_u \nu_{uw} G_{uw}(x_{uw}/G_{uw})^{a_{uw}} + \sum_F \nu_F G_F (x_F/G_F)^{a_F}\right]\right\} \tag{4.1}$$

$$\sum_u c_{tuw} x_{uw} = d_{tw} \tag{4.2}$$

$$x_{r'w} \Big/ \sum_{r'} x_{r'w} = x_{r''w} \Big/ \sum_{r''} x_{r''w} \tag{4.3}$$

$$x_F \geqslant x_{tw} \tag{4.4}$$

$$f_{dw} = \max(x_{dw}) \tag{4.5}$$

$$\sum_u c_{tuw} \min x_{uw} \leqslant d_{tw} \leqslant \sum_u c_{tuw} \max x_{uw} \tag{4.6}$$

unde:

$F(\text{opt})$ este valoarea optimă a funcției obiectiv reprezentînd beneficiul maxim al sistemului sau suma minimă a cheltuielilor de fabricație;

f_{dw} — valoarea maximă a capacității subsistemului;

x_F — necunoscute reprezentînd capacități volumice ale subsistemelor cu scop multiplu;

x_{tw} — necunoscute reprezentînd capacități volumice ale subsistemelor cu scop unic care compun subsisteme cu scop multiplu;

P_w — probabilități ale realizării scopului;

G_{uw}, G_F — cantități de referință;

ν_{uw}, ν_F — costurile cantităților G_{uw}, G_F;

a_{uw}, a_F — coeficienți de ridicare la scară.

Indicii w, min și max se referă la scopul sistemului, respectiv la valorile minime și maxime ale constantelor c_{tuw}. Scopul sistemului poate fi caracterizat prin schimbarea materiilor prime, profilului de fabricație, procesului tehnologic etc.

Restricțiile (4.4) exprimă dependența capacității fiecărui subsistem cu scop multiplu de capacitățile subsistemelor cu scop unic care îl compun [12].

Constantele modelului pot fi considerate că variază între limite minime și maxime, dar și corespunzător variației scopului sistemului în diferite intervale de timp (fig. 4).

Relațiile (4.1) — (4.4) se referă la cazul cel mai probabil de funcționare a sistemului, iar relațiile (4.5), (4.6) la cazul cel mai defavorabil pentru fiecare subsistem.

Soluția modelului permite optimizarea funcționării în timp a sistemului care realizează succesiv mai multe scopuri în condiții de risc și incertitudine a parametrilor și, de asemenea, dimensionarea capacităților utilajelor instalației respective corespunzător unei soluții optime de compromis.

Bibliografie

1. LIDDLE, C. J., Brit. Chem. Eng., **13**, 1968, p. 813.
2. VELA, M. A., Petrol. Refiner, **40**, nr. 5, 1961, p. 247.
3. LIDDLE, C. J., Brit. Chem. Eng., **15**, 1970, p. 64.
4. VELA, M.A., Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, **40**, nr. 6, 1961, p. 189.
5. NAGIEV, M. F., Chem. Eng. Progr., **53**, 1957, p. 297.
6. BADEA, L., Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor complexe, Ed. tehnică, București, 1978.
7. NAGIEV, M. F., Uchenie o retsirkulatsionykh protsessakh v khimicheskoi tekhnologii, Azgosizdat, Baku, 1965.
8. BADEA, L., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 841.
9. BELCEA, I., Rev. Chim, **30**, 1979, p. 57.
10. BADEA, L., BELCEA, I., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 461.
11. BADEA, L., Bilanțurile de materiale ale sistemelor complexe în condiții de risc și incertitudine, în curs de publicare.
12. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Multipurpose Chemical System" in: LAINIOTIS, D.G., TZANNES, N. S., (Editors), Applications of Information and Control Systems, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, 1980, p. 433.

Intrat în redacție: 9. IV. 1981

* * *

VIRGIL PAMFIL

Calculul numărului de talere și al refluxului optim al coloanelor de distilare

C. Z. 66048.

Ecuațiile lui Fenske, Underwood și corelația lui Gilliland au fost completate cu o relație originală care reflectă costurile distilării, formulîndu-se astfel o problemă de optimizare care a fost rezolvată cu un algoritm construit pentru calculatoare mici.

To the well known Fenske-Underwood-Gilliland's equations it was added a new one, which gives the costs of distillation. The optimization problem based on these equations was solved by an algorithm for small computers.

Наряду с хорошо известными уравнениями Фенске — Ундеруда — Гиллилэнда предлагается новое уравнение, способствующее определить стоймости дистилляции. На основе всех этих уравнений, с помощью альгорифма для маленьких калькуляторов решен вопрос об оптимизации стоймостей дистилляции.

Se consideră un amestec multicomponent din care trebuie să se obțină, prin distilare, o fracțiune de vîrf „ușoară" și una de blaz „grea", definite prin cantitățile de component-cheie ușor și, respectiv, greu, recuperate din produsul de alimentare.

Pentru o astfel de separare, refluxului minim R_m îi corespunde un număr de talere infinit, iar numărului de talere minim N_m îi corespunde refluxul total. În practică se folosește un reflux $R > R_m$ și un număr de talere $N > N_m$, dar prezintă interes perechea de valori $R - N$, care asigură separarea dorită cu minimum de cheltuieli.

Modelul matematic

Modelul matematic (v. Relații de calcul) include ecuația lui Fenske (3) pentru calculul numărului minim de talere N_m, ecuațiile lui Underwood (2) și (6) pentru calculul refluxului minim R_m și corelațiile lui Gilliland (7) și (8) de forma $Y = f(X)$, unde X și Y sînt definite de relațiile (9′) și, respectiv, (10′).

Modelul matematic mai include relația (1), care servește la calculul volatilităților relative ale componenților față de componentul-cheie greu (în cazul în care nu se cunosc), pornind de la temperaturile de fierbere ale componenților puri la presiunea atmosferică [4].

Cu relația (2) se determină, prin încercări succesive, valoarea parametrului θ din ecuația (6) ca fiind cuprinsă între 1 și α_u, iar ecuația Hengstebeck-Geddes (5) servește la calculul repartiției componenților între produsul de vîrf (distilat) și produsul de blaz [v. și relațiile de definiție (13) ÷ (19)].

Relația (11) — originală — a fost construită și inclusă în modelul matematic pentru a departaja diferitele soluții posibile și reflectă dependența costurilor anuale ale separării față de R și N.

Refluxul influențează aceste costuri prin aceea că determină atît diametrul coloanei, cît și consumul de utilități în fierbătorul și condensatorul coloanei, iar numărul de talere intervine direct în costuri, atît sub forma de amortizări la valoarea de investiție a talerelor, cît și ca influență indirectă asupra înălțimii coloanei [1, 2].

Deoarece pentru scopul în care este folosită relația (11) nu interesează valoarea absolută (reală) a costurilor, ci numai valoarea relativă a unei soluții față de altele posibile, acea pereche de valori $R - N$ prin care, aplicînd relația (11), se obține $I = I_{MIN}$, reprezintă soluția optimă.

Algoritmul

Algoritmul (fig. 1) include opțiunea utilizatorului (FGO) de a folosi în calcul fie direct volatilitățile relative α_i, fie temperaturile de fierbere ale componenților puri la presiunea atmosferică, T_i.

În secvența următoare de calcule se calculează parametrul θ și, succesiv: N_m; A; d_i și R_m.

Se calculează apoi I pentru fiecare pereche de valori compatibile cu separarea dorită începînd cu

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică, București.

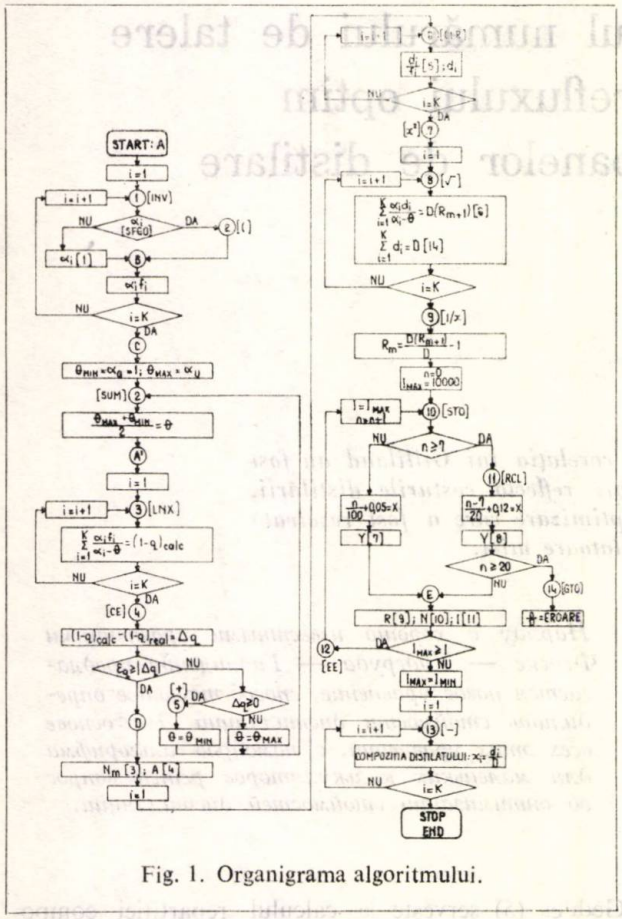


Fig. 1. Organigrama algoritmului.

$X = 0{,}05$ şi un increment de 0,01. Funcţia $Y = f(X)$ fiind continuă şi existînd un singur minim al funcţiei $I = f(R, N)$ se vor obţine mai întîi valori I descrescătoare, după care aceste valori încep să crească. Dacă valoarea I curentă este mai mare decît valoare I precedentă, secvenţa de calcul se încheie, iar perechea $R - N$ cu care s-a obţinut I_{MIN} este soluţia optimă.

Algoritmul mai permite calculul compoziţiei distilatului x_{Di}, al produsului de blaz x_{Bi}, al cantităţii de distilat D şi al produsului de blaz B.

Instrucţiuni de operare a programului

Programul permite manipularea unui număr de maximum 9 componenţi în amestecul de alimentare.

Comanda de START se realizează prin apăsare pe tasta *A*.

În timpul executării programului, calculatorul afişează mesaje de forma M, MMMMMM . . ., unde M este numărul mesajului format din două cifre (M = 01; 02; 03 . . . 30).

Operarea programului se desfăşoară pe baza acestor mesaje care arată ce anume dată de intrare este necesară în continuare, comanda manuală ce trebuie executată, sau anunţă terminarea calculelor.

După introducerea fiecărei date solicitate conform mesajului, se reia calculul prin apăsare pe tasta R/S.

Lista mesajelor este dată în exemplele de calcul prin care s-a testat programul.

Relaţii de calcul

$$\log \alpha_i = \left(\frac{4735}{\frac{T_i + T_G}{2} + 230} - 3{,}233 \right) \times \times \left(\frac{T_G + 230}{1240 - T_G} - \frac{T_i + 230}{1240 - T_i} \right) \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{K} \frac{\alpha_i f_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \quad (2)$$

$$N_m = \frac{\log \left[\left(\frac{d_U/f_U}{1 - d_U/f_U} \right) \left(\frac{b_G/f_G}{1 - b_G/f_G} \right) \right]}{\log \alpha_U} \quad (3)$$

$$A = -\log \left(\frac{b_G/f_G}{1 - b_G/f_G} \right) \quad (4)$$

$$\frac{d_i}{f_i} = \frac{10^A \alpha_i^{N_m}}{1 + 10^A \alpha_i^{N_m}} \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{K} \frac{\alpha_i d_i}{\alpha_i - \theta} = D(R_m + 1) \quad (6)$$

$$Y = 0{,}5039 - 0{,}5968\ X - 0{,}0908 \log X$$
$$(0{,}05 < X < 0{,}12) \quad (7)$$

$$Y = 0{,}6257 - 0{,}9868\ X + 0{,}516\ X^2 - 0{,}1738\ X^3$$
$$(0{,}12 < X < 0{,}77) \quad (8)$$

$$R = \frac{R_m + X}{1 - X} \quad (9)$$

$$X = \frac{R - R_m}{R + 1} \quad (9')$$

$$N = \frac{N_m + Y}{1 - Y} \quad (10)$$

$$Y = \frac{N - N_m}{N + 1} \quad (10')$$

$$I = 8V^{0,6} N^{1,2} + 0{,}6(rV)^{0,6} + 0{,}02\ rV \quad (11)$$

Relaţii de definiţie

$$\sum_{i=1}^{K} f_i = 1 \quad (12)$$

$$d_i + b_i = f_i \quad (13)$$

$$\sum_{i=1}^{K} d_i = D \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^{K} b_i = B \quad (15)$$

$$D + B = 1 \quad (16)$$

$$q = \frac{H_v - H}{r} \quad (17)$$

$$\frac{d_i}{D} \cdot 100 = x_{D_i} \quad (18)$$

$$V = D\ (R + 1) \quad (19)$$

Exemple de calcul

Tabelul 1

DATE DE INTRARE

M	i	Exemplul 1		Exemplul 2	
		$f_i \to t$	α_i	$f_i \to t$	T_i
01	6(G)	—	—	—	135
11	1	ø	ø	ø	ø
12	2	ø	ø	ø	ø
13	3	0,10	2,30	0,10	104
14	4	0,13	1,75	0,13	114
15	5(U)	0,25	1,45	0,25	121
16	6(G)	0,23	1,00	0,23	134
17	7	0,15	0,90	0,15	138
18	8	0,08	0,83	0,08	132
19	9	0,06	0,65	0,06	150
20	SE APASĂ TASTA C				
M	DATA	1		2	
21	$(1 - q)$	0,75		0,75	
29	(d_U/f_U)	0,9484		0,9484	
30	(b_G/f_G)	0,9539		0,9539	
10	TERMINAT CALCULUL (END)				

Tabelul 2

REZULTATE *

Nr. registru	Mărimea calculată	Rezultate (1) ŞI (2)
02	N_m	16
03	A	−1,316
04	D	0,4789
05	R_m	3,63
06	R	4,94
07	N	29
08	I_{MIN}	115,8
09	$(1 - q)$	0,7499
10	θ	1,236
11	x_{D_1}	—
12	x_{D_2}	—
13	x_{D_3}	20,88
14	x_{D_4}	27,07
15	x_{D_5}	49,51
16	x_{D_6}	2,21
17	x_{D_7}	0,28
18	x_{D_8}	0,04
19	x_{D_9}	0,01

* Rezultatele sînt aceleaşi deoarece cu relaţia (1) se obţin valorile α_i, folosite în exemplul 1.

Notaţii

α — volatilitatea relativă (faţă de componentul-cheie greu);
T — temperatura de fierbere, °C;
f — fracţia molară în produsul de alimentare;
θ — parametru, în relaţia (2);
H_v — entalpia produsului de alimentare în stare de vapori saturaţi, cal/mol;
H — entalpia produsului de alimentare în starea reală, cal/mol;

Tabelul 3

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

Nr. registru	Date
00	INDEX — n — INDEX
01	— INDEX —
02	θ_{MAX} — N_m
03	θ_{MIN} — A
04	— D —
05	$D(R_m + 1)$ — $(R_m + 1)$ — R_m
06	X — R
07	Y — N
08	I_{MAX} — I — I_{MIN}
09	— $(1 - q)$ calc —
10	— θ —
11	α_1 — d_1 — x_{D_1}
12	α_2 — d_2 — x_{D_2}
13	α_3 — d_3 — x_{D_3}
14	α_4 — d_4 — x_{D_4}
15	α_U — d_5 — x_{D_5}
16	α_G — d_6 — x_{D_6}
17	α_7 — d_7 — x_{D_7}
18	α_8 — d_8 — x_{D_8}
19	α_9 — d_9 — x_{D_9}
20	T_G — $(1-q)_{real}$
21	$\alpha_1 f_1$ — $\alpha_1 d_1$
22	$\alpha_2 f_2$ — $\alpha_2 d_2$
23	$\alpha_3 f_3$ — $\alpha_3 d_3$
24	$\alpha_4 f_4$ — $\alpha_4 d_4$
25	$\alpha_5 f_5$ — $\alpha_5 d_5$
26	$\alpha_6 f_6$ — $\alpha_6 d_6$
27	$\alpha_7 f_7$ — $\alpha_7 d_7$
28	$\alpha_8 f_8$ — $\alpha_8 d_8$
29	$\alpha_9 f_9$ — $\alpha_9 d_9$

V — Vapori în vîrful coloanei, moli/h
r — căldura de vaporizare a produsului de alimentare, cal/mol;
q — starea termică a alimentării definită prin relaţia (17) (q = 0: vapori saturaţi; $q = 1$: lichid la 0°C; $q < 0$: vapori supraîncălziţi);
d — fracţia molară recuperată în distilat;
b — fracţia molară recuperată în produsul de blaz;
$\frac{d}{f}; \frac{b}{f}$ — grad de recuperare în distilat, respectiv blaz;
A — constantă definită prin relaţia (4);
N_m — numărul minim de talere;
D — fracţia de distilat;
B — fracţia de produs de blaz;
R_m — refluxul minim;
X — parametru definit prin relaţia (9');
Y — parametru definit prin relaţia (10');
N — numărul teoretic de talere;
R — refluxul;
I — indicele costurilor;
x_D — compoziţia distilatului, %mol;
K — numărul de componenţi ($K_{MAX} = 9$)

Indici subscrişi

i — componentul i ($i = 1, 2 \ldots U, G \ldots K$);
U — componentul uşor ($i = 5$);
G — componentul greu ($i = 6$).

Concluzii

Algoritmul şi programul prezentat se recomandă a fi aplicate în calcule preliminare de dimensionare; datorită ipotezelor simplificatoare admise.

Rezultatele obţinute, reprezentînd soluţia optimă, sînt deosebit de valoroase pentru iniţializarea unui program de calcul din taler în taler, care va fi prezentat într-o lucrare următoare.

Într-o lucrare anterioară [14], în care se prezintă o metodă de sinteză a schemelor de distilare prin programare dinamică, costurile relative bazate pe heuristice pot fi înlocuite cu indicii de cost I_{MIN}, mărind, astfel, certitudinea că schema sintetizată este cea optimă.

Bibliografie

1. RATHORE, N. S. RAM, VAN WORMER, K.A. AICHE, 7. 20 nr. 3, 1974. p. 491
2. RATHORE, N. S. RAM, VAN WORMER, K.A. AICHE 7. 20 nr. 5, 1974, p. 940
3. YAWS, C. L. PATEL, P.M. Hydroc. Process. Febr. 1979, p. 9.
4. NGUYEN, HUNG XUAN Hydroc. Process, Jun. 1979, p. 95
5. NAJEH, S. Al.-HAJ-ALI, DONALD. C.D. Hydroc. Process, Jul. 1979, p. 165
6. NAJEH, S. AL.-HAJ-ALI, DONALD, C.D. Hydroc. Process. Aug. 1979, p. 111
7. CHANG, HUAN YANG Hydroc. Process, Aug. 1980, p. 79
8. GUERRERI, G. British Chem. Engng 5 nr. 9, 1970, p. 1160
9. FRANK, O, Chem. Enging., March. 1977, p. 111
10. BENENATI, R.F. Chem. Enging, March., 1977, p. 129
11. STRANGIO, V. A., TREYBAL E. R. Ind. Eng. Chem., Process Des, Develop. 13 nr. 3, 1974 p. 279
12. BUCKLEY, P.S., COX, R. K. Chem. Enging, Progress, Jun. 1978, p 49
13. SMITH, B.D. Design of Equilibrium Stage Processes, Mc. Graw — Hill, New York, 1963
14. PAMFIL, V. Rev. Chim. 25 nr. 3, 1974, p. 213

Intrat în redacţie: 21.VI.1981

* * *

cronică

Conferinţa internaţională de chimia şi biotehnologia substanţelor naturale

În perioada 21—26 septembrie 1981 a avut loc la Varna I Conferinţă internaţională de chimia şi biotehnologia substanţelor naturale. Această manifestare ştiinţifică a fost organizată de Academia de Ştiinţe a R. P. Bulgaria cu sprijinul UNESCO şi al Federaţiei europene a societăţilor de chimie. Scopul acestor conferinţe, care vor avea loc din doi în doi ani, este apropierea dintre cercetarea universitară şi cea academică şi aplicaţiile industriale.

Valorificarea în scopuri terapeutice a substanţelor naturale este de mare actualitate în ultimii ani, datorită avantajelor însemnate pe care le prezintă comparativ cu chimioterapia, bazată pe substanţe sintetice. În acest context, participarea a peste 450 de oameni de ştiinţă şi reprezentanţi ai industriei farmaceutice din 26 de ţări reflectă interesul cu care aceste probleme sînt abordate în lumea întreagă.

În cadrul acestei manifestări ştiinţifice s-au prezentat 36 de conferinţe plenare şi 160 de lucrări sub formă de poster. Tematica lucrărilor a reflectat principalele preocupări din domeniul chimiei şi biotehnologiei substanţelor naturale, şi anume;

I. Izolări de noi substanţe naturale.

II. Modificarea structurală a unor substanţe biologic active.

III. Noi procedee de sinteză (biosinteze) pentru obţinerea substanţelor biologic active.

IV. Diverse

I. Dezvoltarea impetuoasă a tehnicilor cromatografice, respectiv a celor spectrale, a permis izolarea şi determinarea structurii unor substanţe naturale complexe, inclusiv a acelora care se găsesc doar în cantităţi foarte reduse. În acest sens ca exemple se pot cita conferinţa prof, Hirata din Japonia, privind izolarea şi determinarea structurii palytoxinei, substanţă cu formula $C_{129}\ H_{223}\ N_3\ O_{55}$, precum şi a unor substanţe imunostimulante din fungi şi licheni de H. Wagner (R.F.G.), S. Huneck (R.D.G.) şi A. Dreiding (Elveţia).

În cadrul acestei tematici s-a încadrat şi conferinţa plenară prezentată de F. Kerek de la Centrul de chimie — Timişoara, sub titlul: „BOICIL — un nou şi foarte eficient medicament antialgic, spasmolitic şi vasoregulator, izolat din planta Helleborus". Prelegerea s-a referit la principalele rezultate obţinute în cercetarea chimică şi farmacologică a extractelor purificate de Helleborus, pe baza cărora s-a realizat medicamentul original românesc BOICIL. Acesta fiind lipsit de efectele secundare ale medicamentelor antialgetice, antireumatice uzuale a stîrnit un interes considerabil în rîndul participanţilor.

II. Modificarea structurii unor substanţe naturale în scopul optimizării efectelor terapeutice favorabile şi al reducerii acţiunilor secundare nedorite reprezintă tematica de cercetare a numeroase colective. Conferinţa inaugurală a prof. Karel Wiesner din Canada s-a referit, de exemplu, la modificarea chimică a inelului lactonic de la cardenolide, în ipoteza intensificării efectului inotrop pozitiv şi a reducerii cardiotoxicităţii.

În domeniul prostaglandinelor, sinteza unor analogi cu activitate fiziologică similară, dar cu biodegradabilitate mult micşorată, reprezintă o problemă abordată mult în ultimul timp. Conferinţa lui L. Novác din R.P.U. a reflectat preocupări de acest gen, avînd drept scop obţinerea de analogi PGF_2 şi de prostacicline. Conferinţa prof. R. Wiechert de la Schering-Berlin a prezentat un nou concept în obţinerea planificată a unor steroizi cu acţiune antialdosteronică şi antiandrogenică, şi anume prin modificări structurale de pe scheletul biologic activ în scopul protejării sterice a punctelor de atac al enzimelor de biodegradare.

Modificarea adecvată a structurii spironolactonei în scopul reducerii efectelor secundare, prelegere susţinută de S. Sólyom din R.P.U. a avut ca rezultat valorificarea unui nou produs, brevetat şi aflat în testări clinice.

III. Lucrările încadrate în capitolul „sinteze" a avut un scop bine precizat, şi anume obţinerea cît mai simplă şi economică a substanţelor naturale complexe care sînt aplicate în terapeutică. Degradarea biologică a fitosterolilor (C. Hörhold — Jena — R.D.G.) reprezintă o alternativă tehnică cu fiabilitate pentru înlocuirea diosgeninei ca materie primă unică pentru sinteze de steroizi şi din care se consumă anual circa 1000 t la obţinerea a circa 90 t corticosteroizi, 60 t antialdosterone şi 45 t hormoni sexuali. Rezolvarea pe cale chimică prin sinteze simplificate a fost exemplificată de prelegerile specialiştilor E. van Tamelen — S.U.A., D. Arigoni şi W. Oppolzer — Elveţia. Aceştia s-au referit la obţinerea scheletului sterolic din oxid de scyalenă, de exemplu, al celui porfirinic, pornind de la un derivat pirolic simplu. Aplicarea industrială a acestei soluţii este pusă sub semn de întrebare.

Un ecou deosebit a stîrnit „noul val" în biosinteza unor alcaloizi cu structuri complexe, prin folosirea culturilor celulare. Conferinţa lui M. Rüffer din R.F.G. şi R. Kutney din Canada a confirmat posibilitatea obţinerii unor alcaloizi indolici, de exemplu, ajmalicina din triptamină plus secologenină, ca materie primă. Firmele de medicamente au arătat un interes considerabil pentru aceste procedee de sinteze, care ar elimina metodele complexe de extracţie şi incertitudinile legate de folosirea resurselor vegetale.

Exploatarea celulelor vegetale reprezintă o posibilitate reală în obţinerea unor alcaloizi (vincristin, vinblastin) larg folosiţi ca citostatici, dar şi a altor substanţe complexe, la un cost mult mai scăzut faţă de procedeele actuale. Aşa cum s-a conturat la acest prim congres ţinut la Varna, conlucrarea fructuoasă dintre chimişti, biochimişti şi biologi va da rezultate deosebite în viitor în domeniul chimiei şi tehnologiei substanţelor naturale.

FR. KEREK

RADU Z. TUDOSE
FLORIN VITAN

Influența amestecătoarelor statice cu elemente elicoidale asupra proceselor de transfer

I. Studiul hidrodinamic

C.Z. 66.022 : 621.929

Lucrarea prezintă un studiu hidrodinamic al unui contactor prevăzut cu un amestecător static cu elemente elicoidale, constatîndu-se o comportare hidrodinamică similară cu cea din coloanele cu umplutură. S-au stabilit relații de calcul ale căderii de presiune în contactor la curgerea unei singure faze (aer) și la curgerea a două faze în contracurent (aer și apă).

A hydrodynamic study on a contactor fitted with a static mixer with helical elements is presented. It was found that the hydrodynamic behaviour is similar to that in the packed tower. Calculation relationships on the pressure drop in the contactor during the flow of a simple (air) and during the flow of two phases in counter-current (air and water) were established.

Работа представляет гидродинамическое исследование контактора, снабженного статическим смесителем с спиральными элементами. Найдено, что аппарат имеет такое же гидродинамическое поведение как и коллоны с насадкой. Установлены расчетные уравнения перепада давления в контакторе при течении сдной лишь фазы (воздух) и двух фаз в противотоке (воздух и вода).

Tehnologiile din industria chimică presupun desfășurarea unei succesiuni de operații bazate pe procese chimice și procese fizice de transfer de impuls, de căldură și de masă. Transferul de impuls se desfășoară de obicei, concomitent cu celelalte procese fizice și cu procesele chimice și le influențează pe acestea. Foarte multe operații implică amestecarea unuia sau a mai multor componenți într-o singură fază sau dispersia unei faze într-o altă fază. Amestecarea sau dispersarea fazelor se poate realiza prin introducerea în masa fluidului a unei energii exterioare (agitare) sau cu ajutorul unor elemente statice de amestecare.

Elementele statice sînt frecvent utilizate în tehnologiile chimice în utilajele cu transfer de căldură sau cu transfer de masă. Coloanele cu umplutură sau cu talere fac parte din categoria utilajelor care realizează dispersia fazelor cu ajutorul unor elemente imobile (corpurile de umplere sau talerele). Răspîndirea largă a acestor utilaje în industria chimică în realizarea unor operații, cum ar fi: absorbția, rectificarea, extracția, etc., a impus perfecționarea constructivă a acestora, prin realizarea unor corpuri de umplere și talere noi, de mare eficiență. Literatura este bogată în lucrări cu caracter teoretic și experimental referitoare la coloanele cu umplutură sau cu talere. Sinteze ale acestora sînt prezente și în literatura de specialitate românească [1, 2].

O amestecare cît mai bună a unuia sau a mai multor componenți dintr-o singură fază are efecte dintre cele mai favorabile în multe aplicații inginerești. Astfel, uniformizarea temperaturilor printr-o amestecare eficientă în masa fluidelor cu vîscozitate foarte mare, cum ar fi topiturile de polimeri, determină o creștere considerabilă a calității produselor. Într-o serie de aplicații, cum ar fi: îmbunătățirea puterii calorice a gazelor naturale prin adăugare de propan sau butan, omogenizarea compoziției gazelor ce alimentează reactoarele catalitice, uniformizarea temperaturilor în uscătoarele cu strat fluidizat etc., se folosește amestecarea gazelor.

Rezultate foarte bune, uneori chiar spectaculoase, s-au obținut prin folosirea unor amestecătoare statice. Există multe tipuri constructive de astfel de amestecătoare, dintre care se pot aminti: amestecătoare cu discuri sau plăci perforate, amestecătoare de tip coloană cu șicane, unele dispozitive montate în conducte, cum ar fi: spirale plane, palete, suprafețe conice, cilindri concentrici de lungimi diferite, benzi metalice răsucite, etc. [2]. Dintre cele mai recente realizări constructive de amestecătoare statice se pot menționa cele ale firmelor: Kenics Corporation (S.U.A.), Sulzer Brothers, LTD (Elveția), Komax Systems, Inc. (S.U.A.), etc. [3, 4].

Majoritatea tipurilor constructive, însă, prezintă dezavantajul unei construcții relativ complicate și a unor pierderi de presiune relativ mari. Amestecătorul static descris [5—11], spre deosebire de celelalte, se distinge prin simplitatea lui și prin rezistență hidraulică mult mai mică. El constă din elemente elicoidale, confecționate din metal, sticlă, ceramică sau

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE și ing. FLORIN VITAN, Institutul politehnic, Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

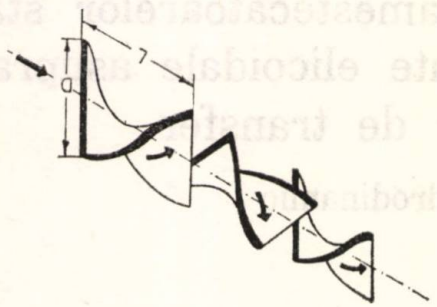


Fig. 1. Elemente de amestecare elicoidale.

materiale plastice, care se montează în interiorul unei conducte (fig. 1).

În curgerea laminară efectul de amestecare este realizat prin divizarea și recombinarea curentului de fluid, repetată de 2^n ori (n fiind numărul de elemente dispuse în serie), de mișcarea de rotație care își schimbă sensul de la un element la altul și prin trecerea curentului de fluid de la periferie spre centrul conductei și invers, determinată de dispunerea elementelor amestecătorului, astfel încît bordul de atac al unui element formează un unghi de 90° cu bordul de fugă al elementului precedent. Prin aceasta se realizează reînnoirea continuă a suprafețelor de transfer, cît și o omogenizare rapidă în masa fluidului.

În prezent se cunosc o serie de domenii ale ingineriei chimice în care amestecătoarele statice cu elemente elicoidale sînt folosite cu succes. Astfel, s-a obținut o scădere, în prezența amestecătoarelor statice de acest tip, a gradienților de temperatură radiali, în topiturile de polimeri, de la 50 de grade la 2 grade și o omogenizare foarte bună, ceea ce determină o viscozitate uniformă în masa topiturii cu efecte deosebite asupra productivității și, în special, asupra calității produselor. Acest rezultat este deja aplicat în practică prin construirea unor termoomogenizatoare cu elemente elicoidale, care se montează între melcul și capul extruderelor [6]. Rezultate foarte bune s-au obținut, de asemenea, în amestecarea fluidelor nemiscibile (realizîndu-se un control perfect al uniformității dimensiunilor picăturilor), în amestecarea lichid—solid și chiar în folosirea amestecătoarelor statice ca reactor chimic [6—12].

Avantajele și rezultatele bune ale amestecătoarelor statice în diferite domenii a sugerat studiul hidrodinamicii și a transferului de masă într-un tub prevăzut în interior cu un amestecător static cu elemente elicoidale. În prima etapă s-a efectuat un studiu hidrodinamic la curgerea unei singure faze și la curgerea a două faze (gaz—lichid) în contracurent. Acest studiu constituie obiectul prezentei lucrări, urmînd ca rezultatele asupra transferului de masă gaz—lichid să fie comunicate într-o lucrare viitoare.

Tehnica experimentală

Determinările experimentale au avut ca scop obținerea de date referitoare la căderea de presiune prin acest tip de contactor, la curgerea unei singure faze (aerul) și la curgerea, în contracurent, a două faze (aer și apă). Experimentările s-au efectuat pe o instalație de laborator, prezentată schematic în figura 2.

Aerul refulat de ventilatorul *1* trece prin rotametrul *3* și intră la partea inferioară a tubului *6* prin racordul *4* al vasului colector *5*. În interiorul tubului *6* s-a montat un amestecător static format din 27 de elemente elicoidale *16*, confecționate din material plastic. Tubul *6* este construit din două tronsoane din plexiglas avînd diametrul interior de 56 mm și lungimea totală de 2,5 m. Diametrul fiecărui element al amestecătorului este egal cu diametrul interior al tubului, iar lungimea este de 87 mm., ceea ce corespunde la un raport lungime/diametru de 1,55. Debitul de aer se reglează cu clapeta *2*, iar temperatura acestuia, la intrarea în tub se măsoară cu termometrul T_1, iar la ieșirea din tub cu termometrul, T_2. Gazul străbate contactorul în sens ascendent fiind evacuat în atmosferă la partea superioară prin racordul *7*. În cazul cînd prin tub circulă numai gazul se închid robinetele *14* și *15*. Căderea de presiune s-a măsurat cu un manometru diferențial cu apă *8* racordat la prizele de presiune *9* și *10*. La curgerea cu o singură fază, la debite mici, cînd căderile de presiune sînt mici s-a folosit un manometru înclinat, înlocuit la căderi de presiune mai mari cu un manometru în formă de *U*.

Apa, al cărei debit s-a reglat cu robinetul *11* și s-a măsurat cu rotametrul *12* este trimisă la partea superioară a contactorului și stropită printr-un duș *13*. Lichidul este colectat în vasul *5* din care este evacuat la canal. Temperatura apei la intrare s-a măsurat cu termometrul T_3, iar la ieșire cu termometrul T_4.

Experimentările s-au efectuat pentru debite de aer cuprinse între 6—36,8 m³/h, măsurate în condițiile de lucru, ceea ce corespunde la o viteză fictivă cuprinsă între 0,677—4,52 m/s. La curgerea cu două faze, determinările s-au efectuat la intensitate de stropire constantă și debit de aer variabil. S-a lucrat cu patru valori ale intensității de stropire, cuprinse între 60,93—121,94 m³/m²h. Pentru fiecare valoare a debitului de aer s-a măsurat căderea de presiune și tem-

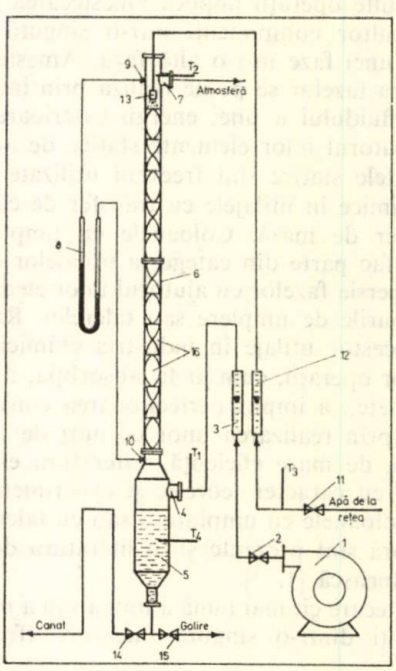


Fig. 2. Schema instalației experimentale.

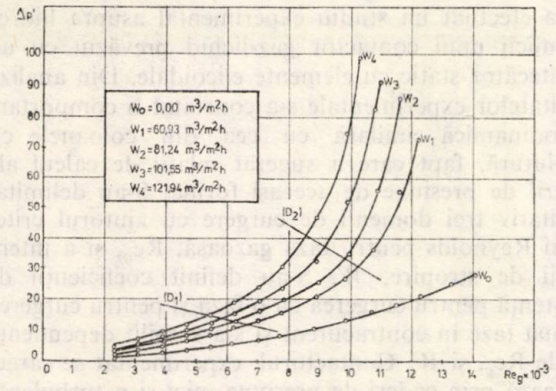


Fig. 3. Variaţia căderii de presiune determinată de un singur element în funcţie de Re_g, la diferite valori ale intensităţii de stropire.

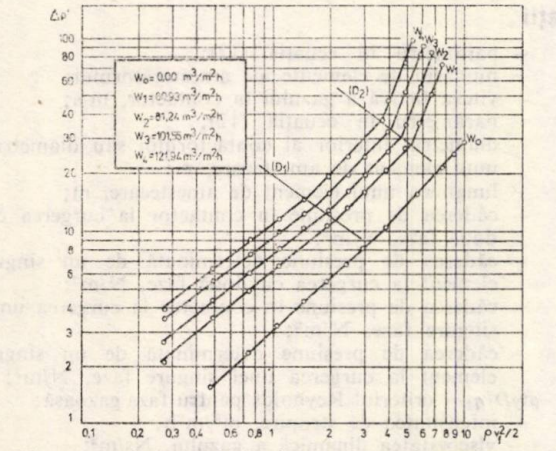


Fig. 4. Variaţia căderii de presiune determinată de un singur element în funcţie de presiunea dinamică a gazului, la diferite valori ale intensităţii de stropire.

peraturile aerului şi apei la intrare şi ieşire. În timpul experimentărilor valorile temperaturii aerului la intrare au fost cuprinse între 30—38°C, iar la ieşire între 14—20°C. Temperatura apei la intrare a variat între 12—13°C iar la ieşire între 13—16°C.

Rezultate experimentale

Pe baza măsurătorilor experimentale s-a reprezentat variaţia căderii de presiune, raportată la un element al amestecătorului, $\Delta p'$ ($\Delta p' = \Delta p/n$), în funcţie de criteriul Reynolds pentru faza gazoasă, Re_g, luînd ca parametru intensitatea de stropire, W (fig. 3). Criteriul Re_g s-a calculat cu viteza fictivă, luînd densitatea şi viscozitatea la temperatura medie a aerului.

Aşa cum se poate observa din figura 3, curbele căderii de presiune sînt similare cu cele obţinute în cazul coloanelor cu umplutură. Acest fapt este şi mai evident din reprezentarea, în coordonate logaritmice, a căderii de presiune $\Delta p'$ în funcţie de presiunea dinamică a gazului, $\rho v_f^2/2$, la diferite valori ale intensităţii de stropire (fig. 4). Ca şi în cazul coloanelor cu umplutură, la curgerea cu două faze, liniile căderii de presiune prezintă două puncte de inflexiune, care delimitează trei regimuri de curgere. Prin analogie, primul punct de inflexiune se poate defini ca un punct de încărcare, iar cel de-al doilea ca un punct de înecare. Locul geometric al punctelor de încărcare şi de înecare sînt dreptele D_1 şi D_2, trasate în figurile 3—5.

Ecuaţiile celor două drepte s-au stabilit din datele experimentale:

$$\text{— pentru dreapta } (D_1): \quad Re_g = 7\,966 - 21{,}5\ W \qquad (1)$$

$$\text{— pentru dreapta } (D_2): \quad Re_g = 12\,000 - 28\ W \qquad (2)$$

Prin urmare cele trei domenii la curgerea cu două faze pot fi delimitate cantitativ, prin relaţiile:

$$\text{— domeniul I, pentru: } Re_g \leqslant 7\,966 - 21{,}5\ W \qquad (3)$$

$$\text{— domeniul II, pentru: } 7\,966 - 21{,}5\ W < Re_g < 12\,000 - 28\ W \qquad (4)$$

$$\text{— domeniul III, pentru: } Re_g \geqslant 12\,000 - 28\ W \qquad (5)$$

Căderea de presiune la curgerea cu o fază şi la curgerea cu două faze s-a exprimat funcţie de presiunea dinamică a gazului:

$$\Delta p_0' = \xi_0\ \rho v_f^2/2 \qquad (6)$$

pentru curgerea cu o singură fază;

$$\Delta p' = \xi \rho v_f^2/2 \qquad (7)$$

la curgerea gazului în contracurent cu lichidul. În relaţiile (6) şi (7), ξ_0 şi ξ reprezintă coeficienţi de rezistenţă adimensionali. Aceştia s-au calculat din datele experimentale şi sînt prezentaţi, în coordonate logaritmice, în figura 5, în funcţie de Re_g, la diferite valori ale intensităţii de stropire.

Din figura 5 rezultă că variaţia coeficienţilor de rezistenţă este diferită pe cele trei domenii de curgere. Pe primul domeniu, coeficienţii de rezistenţă scad odată cu creşterea lui Re_g, pe domeniul al doilea aceştia prezintă un minim, ca apoi pe ultimul domeniu să prezinte creşteri apreciabile. Valorile mari ale coeficienţilor de rezistenţă pe ultimul domeniu se pot explica prin amplificarea tensiunilor de forfecare produse în masa gazului de prezenţa amestecătoarelor şi a apariţiei fenomenului de înec. Creşterile mai

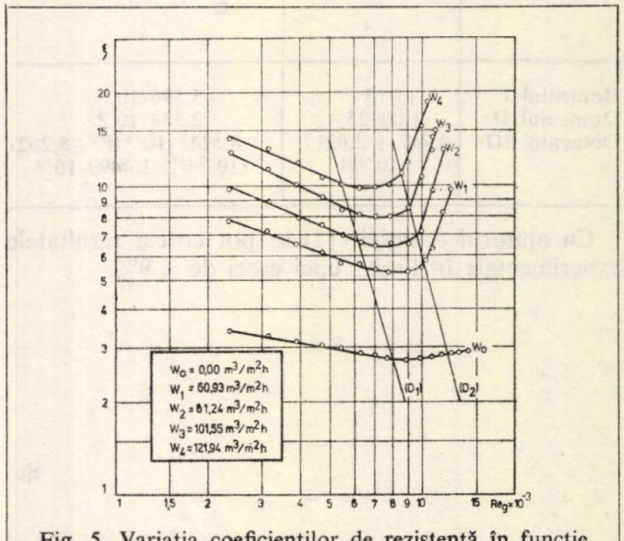


Fig. 5. Variaţia coeficienţilor de rezistenţă în funcţie de Re_g, la diferite valori ale intensităţii de stropire.

accentuate ale coeficienților de rezistență la curgerea cu două faze, în raport cu coeficienții de rezistență la curgerea unei singure faze, sugerează influența dominantă a fenomenului de înec. Creșterea căderii de presiune în tubul udat, în raport cu tubul neudat, poate fi exprimată prin creșterea coeficientului de rezistență ξ, în raport cu ξ_0, deoarece:

$$\Delta p'/\Delta p_0' = \xi/\xi_0 \tag{8}$$

Coeficientul de rezistență la curgerea unei singure faze, ξ_0, depinde numai de Re_g, iar coeficientul de rezistență la curgerea cu două faze ξ depinde atît de Re_g, cît și de intensitatea de stropire, W.

Prelucrarea datelor experimentale obținute la curgerea cu o singură fază a condus la următoarele relații pentru ξ_0:

$$\text{– pe domeniul I,} \quad \xi_0 = 12{,}86\ Re_g^{-0{,}1708} \tag{9}$$

$$\text{– pe domeniul II,} \quad \xi_0 = 1{,}039\ Re_g^{0{,}1062} \tag{10}$$

$$\text{– pe domeniul III,} \quad \xi_0 = 0{,}9742\ Re_g^{0{,}1137} \tag{11}$$

Relațiile (9–11) corelează rezultatele experimentale cu o eroare de $\pm 3\%$.

Pentru corelarea datelor experimentale obținute la curgerea cu două faze în contracurent s-au folosit ecuații de tip Teutsch [13], cu observația că în locul vitezei fictive a gazului s-a folosit criteriul Re_g:

$$\Delta p'/\Delta p_0' = \xi/\xi_0 = A^{W(1+cRe_g)} \tag{12}$$

Avantajul acestei corelații este că pentru $W = 0$ se obține $\Delta p' = \Delta p_0'$, respectiv, $\xi = \xi_0$. Parametrii A și c s-au determinat din datele experimentale. Pe primele două domenii s-a găsit că A și c sînt constante, în schimb pe ultimul domeniu influența intensității de stropire este mult mai mare decît cea exprimată de relația (12), deoarece A și c sînt funcții de W. Valorile parametrilor A și c pe cele trei domenii sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR A ȘI c DIN ECUAȚIA 12

	A	c
Domeniul I	1,015	$-5{,}596 \cdot 10^{-5}$
Domeniul II	1,00925	$2{,}384 \cdot 10^{-5}$
Domeniul III	$0{,}947 + 2{,}6217 \cdot 10^{-4} W$	$-8{,}5243 \cdot 10^{-9} W^2 + 8{,}262 \cdot 10^{-7} W - 1{,}4499 \cdot 10^{-4}$

Cu ajutorul ecuației (12) se pot corela rezultatele experimentale în limita unei erori de $\pm 9\%$.

Concluzii

S-a efectuat un studiu experimental asupra hidrodinamicii unui contactor gaz-lichid prevăzut cu un amestecător static cu elemente elicoidale. Din analiza rezultatelor experimentale s-a constatat o comportare hidrodinamică similară cu cea din coloanele cu umplutură, fapt care a sugerat relații de calcul ale căderii de presiune de aceeași formă. S-au delimitat cantitativ trei domenii de curgere cu ajutorul criteriului Reynolds pentru faza gazoasă, Re_g, și a intensității de stropire, W. S-au definit coeficienții de rezistență pentru curgerea cu o fază și pentru curgerea a două faze în contracurent și s-a stabilit dependența lor de Re_g, și W. Contactorul. experimentat se caracterizează prin căderi de presiune mici și o turbulență pronunțată în ambele faze ca urmare a interacțiunii dintre ele.

Notații

c – parametru în ecuația (12);
n – numărul de elemente ale amestecătorului;
v_f – viteza fictivă a gazului în contactor, m/s;
A – parametru în ecuația (12);
D – diametrul interior al contactorului sau diametrul unui element de amestecare, m;
L – lungimea unui element de amestecare, m;
Δp – căderea de presiune în contactor la curgerea cu două faze, N/m²;
$\Delta p'$ – căderea de presiune determinată de un singur element la curgerea cu două faze, N/m²;
Δp_0 – căderea de presiune în contactor la curgerea unei singure faze, N/m²;
$\Delta p_0'$ – căderea de presiune determinată de un singur element la curgerea unei singure faze, N/m²;
$Re_g = \rho v_f D/\eta$ – criteriul Reynolds pentru faza gazoasă;
W – intensitatea de stropire, m³/m²h;
η – vîscozitatea dinamică a gazului, Ns/m²;
ρ – densitatea gazului, Kg/m³;
ξ – coeficient de rezistență al unui element de amestecare la curgerea cu două faze;
ξ_0 – coeficient de rezistență al unui element de amestecare la curgerea cu o singură fază.

Bibliografie

1. DUTKAI, E. P. Coloane cu umplutură în tehnologia chimică, Ed. tehnică, București, 1977.
2. FLOAREA, O., JINESCU, GH.,' Procedee intensive în operațiile unitare de transfer, Ed. tehnică, București, 1975.
3. PENNEY, W. R. Chem. Eng. nr. 7, 1971, p. 86.
4. ROZENWEIG, M. D. Chem. Eng., nr. 9, 1977, p. 95.
5. * * * Kenics static mixer modules. Prospect Kenics Corporation, S.U.A.
6. * * * Kenics Application Report 307—2, Bulletin TH-1.
7. GRACE, C. D., Chem. Proc. Eng. nr. 7, 1971.
8. * * * Kenics Application Report 282—1, Bulletin SM5A.
9. * * * Kenics Application Report 282—2, Bulletin SM5A.
10. * * * Kenics Application Report 282—3, Bulletin SM5A.
11. * * * Kenics Application Report 282—4, Bulletin SM5A.
12. BOR, T. P. Br. Chem. Eng. nr. 7, 1971, p. 610.
13. TEUTSCH, T. Chimie Ing. Techn, nr. 5, 1964. p. 496.

Intrat în redacție: 25. III. 1980..

* * *

DAN LAZĂR

Aspecte tribologice ale etanşărilor frontale

C.Z. 66.026

Lucrarea prezintă etanşările frontale cu inele de alunecare, organ de maşină modern, de înaltă tehnicitate, utilizat la pompele şi grupurile de agitare ce lucrează în condiţii grele. De asemenea se calculează pe cale analitică principalii parametri ai unei etanşări frontale, debitul de scăpări, distribuţia de temperaturi şi presiuni din filmul de fluid, parametrii necesari unei proiectări ştiinţifice.

The paper describes the sliding ring end seals. These are modern, high-performance machine parts used at pumps and stirring devices working in heavy conditions. The end seal main parameters, necessary for a rationale design leakage flow, fluid film temperature and pressure distribution are analitically determined.

В работе описываются фронтальные уплотнения скользящими кольцами — высокоэффективный, современный способ, применяемый в насосах и перемешивающих устройствах, работающих в тяжелых условиях. Расчитываются, также аналитическим путем главные параметры фронтального уплотнения, объем потерь, распределение температур и давлений в жидкой пленке, параметры, необходимые для точного проектирования.

1. Caracterizare. Domeniu de utilizare

Etanşările frontale cu inele de alunecare — etanşări mecanice — reprezintă un sistem de etanşare modern destinat închiderii spaţiilor ce conţin fluide sub presiune, atunci cînd sînt delimitate de piese aflate în mişcare de rotaţie relativă.

Producţia lor a căpătat o dezvoltare impetuoasă în ultimii 25—30 ani, în prezent fiind singurul sistem de etanşare adecvat pentru condiţii grele de funcţionare întîlnite în industria petrochimică, energetica nucleară, transporturi etc. Este de remarcat de asemenea că în prezent circa 80% din pompele realizate în ţară pentru industria chimică şi 90% din cele importate sînt înzestrate cu astfel de sisteme de etanşare, iar toate pompele de apă de la instalaţiile de răcire ale motoarelor termice au etanşat arborele de acţionare cu etanşări frontale.

Domeniul lor de utilizare acoperă o plajă largă de valori, pentru presiuni de la vid înaintat la 4—500 bar, pentru temperaturi de la −180 la +1000°C, turaţii ce pot ajunge chiar la 20 000 rot./min, fluidele de etanşat fiind medii puternic corozive sau cu suspensii solide.

De la început trebuie arătat că etanşarea frontală este un organ de maşină important, puternic solicitat mecanic, termic şi chimic, că pierderea etanşeităţii are implicaţii grave ce pot duce la distrugeri de mare anvergură. Din aceste motive, fabricaţia de etanşări mecanice poate fi făcută numai pe baza unei cercetări aprofundate, de înalt nivel ştiinţific, efectuată atît asupra materialelor de construcţie a inelelor, cît şi asupra produsului final, astfel încît să se asigure o fiabilitate ridicată.

Simple din punct de vedere constructiv, etanşările frontale au de regulă următoarea compunere (fig. 1): inel fix *1*, montat în carcasă *2*, inel mobil *3* ce se roteşte odată cu arborele *4*, inelele fiind apăsate unul contra celuilalt de presiunea mediului şi de elementele elastice *5* (arc elicoidal simplu, arcuri multiple, burduf elastic, arc sinus etc.) dispuse pe periferia inelului.

Etanşarea principală este formată de cele două inele aflate în mişcare de rotaţie relativă şi care închid fanta prin care fluidul ar putea scăpa din spaţiul sub presiune. Sistemul mai are şi două etan-

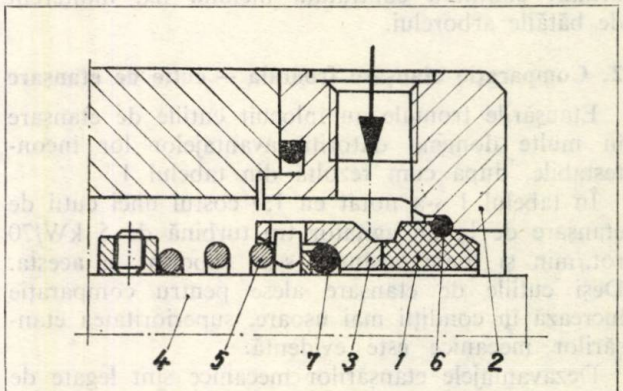


Fig. 1. Etanşare frontală cu inele de alunecare.

Dr. ing. DAN LAZĂR, Institutul politehnic, Bucureşti. Facultatea de mecanică.

Tabelul 1

COMPARAȚIE ETANȘARE FRONTALĂ — CUTIE DE ETANȘARE

Nr. crt.	Parametru	Etanșare frontală			Cutie de etanșare		
1	Presiunea de etanșat, bar	5	17,5	175	2	14	145
2	Turația arborelui, rot./min	150			70		
3	Prețul inițial	1,4	1,6	2,5	0,9	1	1,35
4	Montaj și punere în funcțiune	0,2	0,25	0,3	0,25	0,3	0,5
5	Întreținere de rutină (pe 5 ani)	1/ lună	2/ lună	4/ lună	4/ lună	15/ lună	30/ lună
6	Piese de schimb (pe 5 ani)	0,17	0,25	0,62	0,2	0,35	0,75
7	Impurificarea produsului prin pătrunderea lubrifiantului	fără importanță			mică	medie	mare
8	Poluarea mediului prin scăpări din produsul etanșat	fără importanță			mică	medie	mare
9	Uzura arborelui	nu uzează arborele			mică	medie	mare
10	Puterea pierdută în etanșare, kW	0,05	0,15	0,4	0,33	0,77	1,6
11	Utilizarea contra unor medii cu particule abrazive	posibilă			nu este posibilă		
12	Cost total (pe 5 ani)	1,84	2,24	3,7	2,15	4,65	8,60

șări secundare, între inelul fix — carcasă (6) și inel mobil — arbore (7) deci între piese între care nu există mișcare relativă și care de regulă sînt inele O, inele conice sau garnituri plate. Este important ca inelul mobil să aibă un joc suficient față de arbore astfel ca în timpul rotației suprafața sa să poată urmări continuu contrafața inelului fix, indiferent de bătăile arborelui.

2. Comparație etanșare frontală — cutie de etanșare

Etanșările frontale au înlocuit cutiile de etanșare în multe domenii datorită avantajelor lor incontestabile, după cum rezultă din tabelul 1.

În tabelul 1 s-a notat cu 1,0 costul unei cutii de etanșare de la un agitator tip turbină de 5 kW/70 rot./min și toate costurile s-au raportat la acesta. Deși cutiile de etanșare alese pentru comparație lucrează în condiții mai ușoare, superioritatea etanșărilor mecanice este evidentă.

Dezavantajele etanșărilor mecanice sînt legate de faptul că au un preț de cost ridicat, deoarece utilizează pentru inele materiale ce se obțin prin tehnologii complexe, iar suprafețele de lucru ale inelelor impun precizii înalte de planitate.

3. Materialele inelelor

Unul din elementele cele mai importante care condiționează decisiv funcționarea corectă a unei etanșări este alegerea materialelor inelelor care formează cupla de frecare a etanșării. Pentru a ilustra dificultatea găsirii unor materiale care să aibă pe lîngă rezistență chimică, prelucrabilitate bună la superfinisare, proprietăți antifricțiune, dilatare redusă și conductibilitate termică mare, menționăm un program de cercetări din S.U.A. destinat etanșărilor ce lucrează la viteze și temperaturi mari ce a durat 3 ani fiind încercate 136 materiale în 482 combinații.

Principalele materiale utilizate în construcția inelelor sînt grupate în cinci categorii (conform DIN 24 960):

— materiale plastice;
— grafit;
— aliaje metalice;
— materiale metalo-ceramice;
— carburi metalice.

Aceste grupe de materiale conțin o gamă largă de substanțe cu diferite adaosuri, tratamente termochimice, adecvate fiecare unui anumit caz de funcționare.

4. Cercetări teoretice ale etanșărilor frontale

Dezvoltarea producției de etanșări frontale nu s-a putut face decît după acumularea unor cunoștințe profunde din domeniul tribologiei, datorită solicitărilor mari mecanice, termice și chimice ce apar în inele. Astfel se prezintă în tabelul 2 comparativ cu lagărele axiale cu care se aseamănă principial

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE FUNCȚIONARE A UNUI LAGĂR AXIAL ȘI A UNEI ETANȘĂRI FRONTALE

Nr. crt.	Lagăre axiale	Etanșări frontale
1	Lucrează cu fluide cu bune proprietăți de ungere, de regulă ulei	Lucrează cu medii cu proprietăți de onctuozitate reduse, sau chiar cu particule abrazive
2	Fluidul este alimentat rece	Fluidul poate fi alimentat cald, chiar și în apropierea punctului de fierbere
3	Permit debite de scăpări mari care răcesc suprafețele active ale lagărului	Nu permit de loc scăpări sau debite foarte mici
4	Distrugerea pe porțiuni limitate a suprafeței active ca rizuri, șanțuri etc., nu afectează substanțial funcționarea lagărului	Rizarea suprafeței, chiar foarte mică provoacă pierderi de fluid și deci scoaterea din uz a etanșării
5	Grosimea peliculei de lubrifiant relativ mare	Peliculă de fluid de grosime foarte mică (1—3 μm)

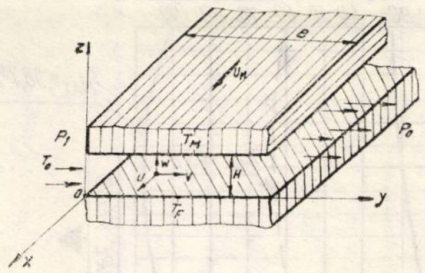


Fig. 2. Modelarea curgerii într-o etanşare frontală.

condiţiile dificile de funcţionare a etanşărilor frontale.

În continuare se prezintă calculul analitic al principalilor parametri ai unei etanşări frontale pe baza modelului fizic prezentat în figura 2, admiţînd următoarele ipoteze:

— inele perfect netede, plane, rigide şi infinit de lungi $\left(\text{în realitate raportul } \frac{H}{R} = \frac{1 - 3\ \mu m}{10 - 50\ mm} = 10^{-5}\ 3.\ 10^{-4}\right)$;

— lichid incompresibil şi uşor;

— densitatea şi conductibilitatea fluidului este constantă;

— viscozitatea variază numai cu temperatura după legea:

$$\nu = \nu_0 e^{-\beta(T-T_0)}$$

— curgerea este laminară, în regim staţionar;

— viteza nu are componentă pe direcţia OZ.

În aceste ipoteze, ecuaţiile generale Navier-Stokes, ecuaţia de continuitate şi ecuaţia conservării energiei devin:

$$V\frac{\partial U}{\partial Y} = \frac{\partial}{\partial Y}\left(\nu\frac{\partial U}{\partial Y}\right) + \frac{\partial}{\partial Z}\left(\nu\frac{\partial U}{\partial Z}\right)$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial Y} = \frac{\partial}{\partial Z}\left(\nu\frac{\partial V}{\partial Z}\right)$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial Y} = \frac{\partial}{\partial Y}\left(\nu\frac{\partial V}{\partial Z}\right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial Y} = 0$$

$$V\frac{\partial T}{\partial Y} - \frac{\lambda}{\rho c}\frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} - \frac{\lambda}{\rho c}\frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} =$$

$$= \frac{\nu}{c}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)^2\right]$$

Ecuaţiile diferenţiale se scriu în diferenţe finite, făcînd dezvoltările în serie în jurul unui punct şi se obţin relaţiile finale:

$$U = \left\{\Delta Z^2\left[U_{(y+\Delta y)} + U_{(y-\Delta y)} - \frac{\beta}{2}\left[(T_{(y+\Delta y)} - T_{(y-\Delta y)})\cdot\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.\cdot(U_{(y+\Delta y)} - U_{(y-\Delta y)})\right]\right] + \Delta Y^2\left[U_{(z+\Delta z)} + U_{(z-\Delta z)} -\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{\beta}{2}\left[(T_{(z+\Delta z)} - T_{(z-\Delta z)})(U_{(z+\Delta z)} - U_{(z-\Delta z)})\right] -\right.\right.$$

$$\left.\left. - V\frac{\Delta Y\cdot\Delta Z^2}{\nu_0 e^{-\beta(T-T_0)}}(U_{(y+\Delta y)} - U_{(y-\Delta y)})\right]\right\}/(2\Delta Y^2 + 2\Delta Z^2)$$

$$V = \left\{\left(V_{(z+\Delta z)} - V_{(z-\Delta z)}\left\{\beta^2\left(\frac{\Delta Z^2}{4\Delta Y^2}[T_{(y+\Delta y)} - T_{(y-\Delta y)}]^2\right.\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.\left. - \left[\frac{T_{(z+\Delta z)} - T_{(z-\Delta z)}}{2}\right]^2\right) - \beta\left\{\frac{\Delta Z^2}{\Delta Y^2}[T_{(y+\Delta y)} + T_{(y-\Delta y)} -\right.\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.\left. - 2T_{(y)}] - [T_{(z+\Delta z)} + T_{(z-\Delta z)} - 2T_{(z)}]\right\}\right\} + 2\beta[V_{(z+\Delta z)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + V_{(z-\Delta z)}]\cdot[T_{(z+\Delta z)} - T_{(z-\Delta z)}] - [V_{(z+3\Delta z)} -\right.\right.$$

$$\left.\left. - 6V_{(z+2\Delta z)} + 12V_{(z+\Delta z)} + 3V_{(z-\Delta z)}]\right\}/\{4\beta[T_{(z+\Delta z)} -\right.$$

$$\left. - T_{(z-\Delta z)}] - 10\}$$

$$T = \left\{\frac{\rho\nu_0 e^{-\beta(T-T_0)}}{\lambda}\{[U_{(y+\Delta y)} - U_{(y-\Delta y)}]^2\Delta Z^2 +\right.$$

$$\left. + [U_{(z-\Delta z)} - U_{(z-\Delta z)}]^2\Delta Y^2 + [V_{(z+z\Delta)} - V_{(z-\Delta z)}]^2\Delta Y^2\} -\right.$$

$$\left. - 2\frac{\rho c}{\lambda}V\Delta Y\cdot\Delta Z^2\cdot[T_{(y+\Delta y)} - T_{(y-\Delta y)}] +\right.$$

$$\left. + 2\{[T_{(y+\Delta y)} + T_{(y-\Delta y)}]\Delta Z^2 + [T_{(z+\Delta z)} +\right.$$

$$\left. + T_{(z-\Delta z)}]\Delta Y^2\}\right\}/4(\Delta Y^2 + \Delta Z^2)$$

$$P = 2\rho\frac{\Delta Y}{\Delta Z^2}\nu_0 e^{-\beta(T-T_0)}\left[(T_{(z+\Delta z)} -\right.$$

$$\left. - T_{(z-\Delta z)})\frac{\beta}{4}(V_{(z+\Delta z)} - V_{(z-\Delta z)}) - (V_{(z+\Delta z)} -\right.$$

$$\left. - 2V_{(z)} + V_{(z-\Delta z)})\right] + P_{(y+\Delta y)}$$

$$F = \iint P\ dxdy$$

$$Q_S = \iint V\ dzdx$$

Pe baza acestor relaţii s-a elaborat un program de calcul automat pentru calculatorul FELIX 256 din Institutul politehnic-Bucureşti şi s-au obţinut o serie de date pentru etanşările frontale produse în ţară.

5. Rezultatele calculului

Calculele s-au făcut pentru o gamă largă de etanşări de diferite diametre, turaţii, medii, presiuni etc. rezultatele fiind şi confirmate experimental.

S-a arătat că forţa de apăsare axială are o influenţă decisivă asupra funcţionării etanşării, valoarea optimă trebuind să se încadreze între următoarele extreme:

— o forţă de apăsare prea mică duce la grosimi de film mari şi deci debite de scăpări prin etanşare inadmisibile;

— o forţă de apăsare prea mare duce la frecări şi încălziri inacceptabile pentru etanşare sau fluidul de lucru.

Privitor la regimul termic din filmul de fluid s-a constatat că la presiuni şi viteze uzuale, temperatura

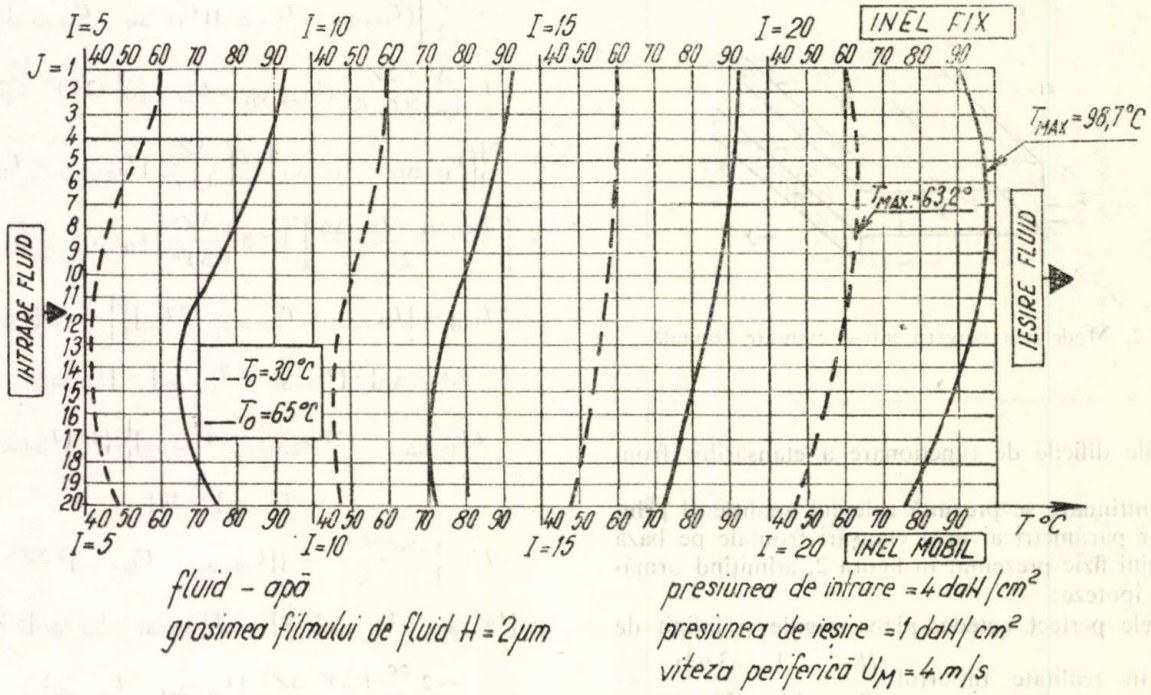


Fig. 3. Distribuția temperaturii în filmul de fluid în funcție de temperatura de alimentare.

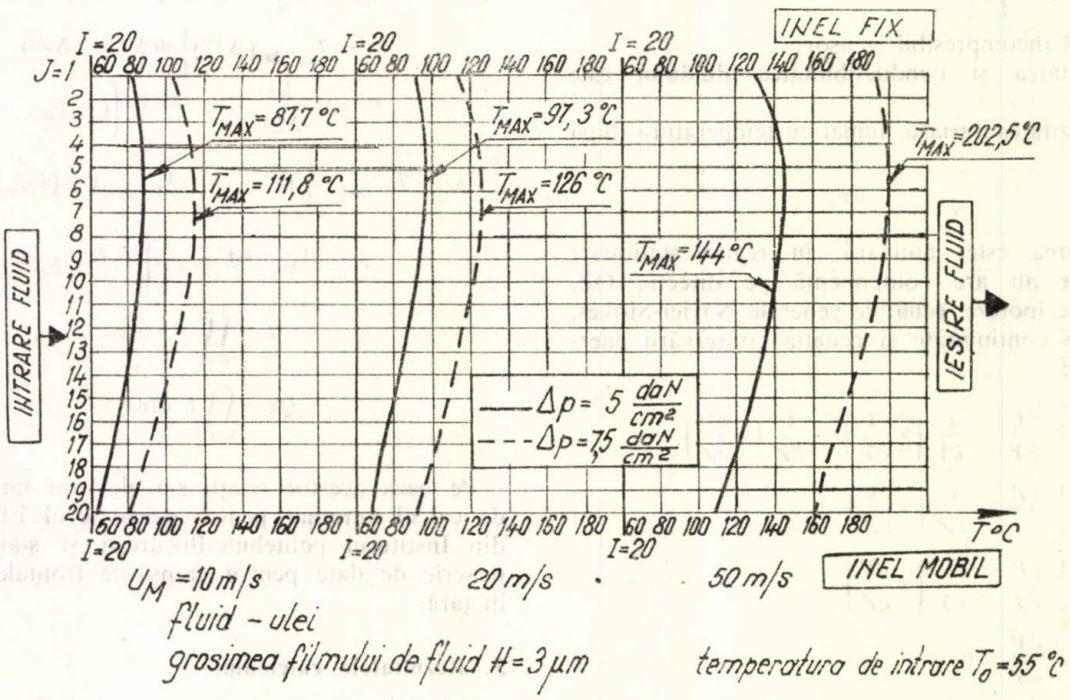


Fig. 4. Distribuția temperaturii în filmul de fluid în funcție de viteza periferică medie a inelului mobil și presiunea de alimentare.

poate ajunge în unele puncte ale peliculei cu 30—70 grade peste temperatura de alimentare. Astfel se observă în figura 3, unde se dă distribuția temperaturii în lungul razei la $R_i + \frac{R_e - R_i}{4}$, $R_i + \frac{R_e - R_i}{2}$, $R_i + \frac{3(R_e - R_i)}{4}$, R_e, că fluidul se încălzește pe seama frecării sale interne, atingînd un maximum la ieșire, în apropierea peretelui fix unde sînt condiții de evacuare a căldurii mai dificile. Creșterea temperaturii în film poate fi deosebit de periculoasă dacă se atinge temperatura de fierbere la presiunea respectivă, cînd vaporii formați ies dintre suprafețe, înrăutățind substanțial regimul de frecare al inelelor. Creșterea temperaturii în film este mai accentuată la viteze periferice ridicate ale inelului mobil cînd ΔT poate ajunge chiar la 150 grade, după cum reiese din figura 4.

În figura 5 se constată dependența importantă a peditului be scăpări cu viscozitatea fluidului de etaşat — ulei, respetiv apă. Se observă că apa este un fluid greu de etanşat, în special la presiuni mari, lucru constatat în practică de utilizatorii de etanşări frontale.

Se remarcă că o proiectare mai simplă, fără utilizarea unui program de calcul automat, numai pe baza produsului P.V. nu este posibilă din cauza proprietăţilor eterogene ale fluidelor de etanşat, proprietăţi decisive în funcţionarea etanşării.

6. Concluzii

Cercetările efectuate au condus la următoarele concluzii generale:

1. Este posibil ca printr-o proiectare judicioasă să se asigure şi la etanşările frontale un regim de frecare fluidă, singurul care conduce la un regim termic convenabil şi o uzură minimă (cu excepţia pornirilor, opririlor sau a lipsei de presiune a fluidului).

2. Pelicula de fluid trebuie să fie mică, maxim 1—3 μm ceea ce obligă ca suprafaţa inelelor să aibă un grad înalt de planitate (abateri maxime de 0,3 μm determinate prin interferometrie optică) şi rugozitate foarte mică ($R_a < 0{,}1$ μm).

3. În peliculă are loc încălzirea fluidului, mărimea creşterii depinzînd de proprietăţile fluidului, de capacitatea de evacuare a căldurii prin inele (evacuarea căldurii prin fluid este redusă) şi de forţa axială aplicată. De aceea sînt de preferat inele din materiale cu conductibilitate ridicată.

Lucrările de cercetare s-au făcut cu sprijinul CUPSIC Bucureşti şi IMPF Odorheiul Secuiesc din Ministerul industriei chimice.

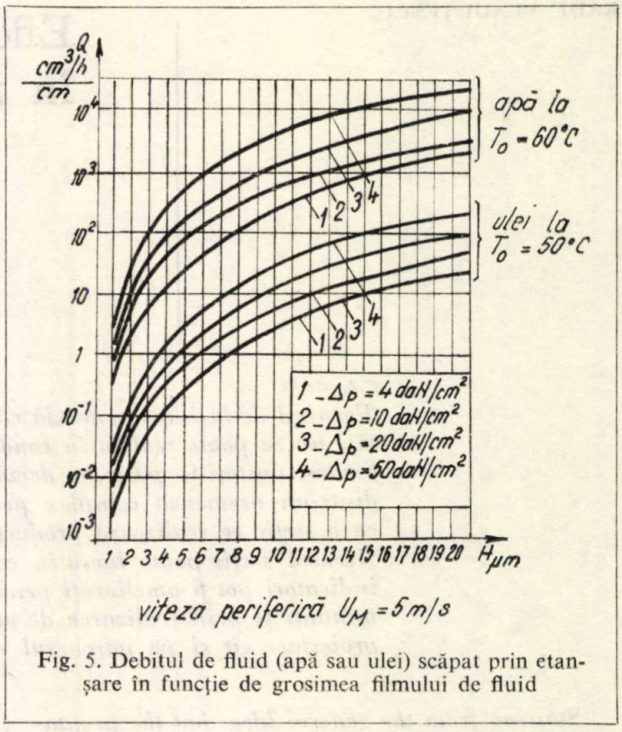


Fig. 5. Debitul de fluid (apă sau ulei) scăpat prin etanşare în funcţie de grosimea filmului de fluid

Notaţii

c — căldura specifică a fluidului de etanşat;
F — forţa de apăsare axială a inelelor;
H — grosimea interstiţiului dintre inele;
P — presiunea într-un punct din filmul de fluid;
P_1 — presiunea de intrare a fluidului de etanşat;
P_0 — presiunea de ieşire a fluidului de etanşat;
R — raza unui punct oarecare de pe suprafaţa inelelor;
R_i — raza interioară a inelelor;
R_e — raza exterioară a inelelor;
T — temperatura în filmul de fluid;
T_0 — temperatura de intrare a fluidului de lucru;
U, V, W — componentele vitezei de curgere a fluidului pe axele OX, OY, OZ;
U_M — viteza periferică medie a inelului mobil;
β — coeficient de variaţie a viscozităţii cu temperatura;
ρ — densitatea fluidului de lucru;
η, ν — viscozitatea dinamică, respectiv cinematică a fluidului de etanşat la temperatura T;
η_0, ν_0 — viscozitatea dinamică, respectiv cinematică a fluidului de etanşat la temperatura T_0.

Bibliografie

1. PAVELESCU, D., MUŞAT, M., TUDOR, A. Tribologie. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.
2. LAZĂR, D. Contribuţii la studiul curgerii şi uzării la etanşările frontale cu inele de alunecare, Teză de doctorat, 1980.
3. MAYER, E. Axiale Gleitringdichtungen, V.D.I, Verlag, 1977.
4. DUMITRESCU, D., CAZACU, M., Solution numeriques, Proc. of the Intern. Congr. of Applied Mech. Munich 1960 Springer Verlag.
5. NAU, B. S. Film cavitation Observations in face seals. Conf. Fluid Sealing, 1969.
6. CAMERON, A. The viscosity vedge lubrication science and technology vol. I, 1958.
7. GOLUBEV, A. I. Torţovie uplotnenia vrasciasiuscihsia valov, Maşinostroenie, 1974.

Intrat în redacţie: 10. IV. 1981

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA *p-terţ*-BUTILFENOLULUI

BREVET R.S.R. Nr. 73994

Invenţia se referă la un procedeu discontinuu pentru prepararea *p-terţ*-butilfenolului prin alchilarea catalitică a fenolului cu izobutenă.

Produsul *p-terţ*-butilfenol se utilizează ca intermediar la fabricarea răşinilor *p*-alchilfenolice care intră în compoziţia adezivilor pentru cauciuc şi a antioxidanţilor pentru diferiţi combustibili.

Procedeul descris în invenţie foloseşte drept catalizator silice-alumină în proporţie de 3 pînă la 20% faţă de fenol, la o temperatură de 110 pînă la 170°C ;iar catalizatorul se regenerează prin încălzire la 400 pînă la 500°C în curent de aer—azot.

Avantajul invenţiei constă în realizarea sintezei la un consum specific mic de catalizator, cu puritate şi selectivitate superioare.

Dosar Nr.: 92550
Data înregistrării: 21.12.1977
Data publicării: 10.04.1981
Int. Clt: C07 C 37/14
Titular:
Combinatul petrochimic Brazi.

RADU VLĂDUȚESCU

Eficiența economică a investițiilor în instalațiile de tratare a apei*

C.Z. 628.543

Pornind de la ideea generală că rentabilizarea unui complex de unități nu se poate realiza în condiții optime decît prin rentabilizarea fiecărei unități în parte, se demonstrează că și stația de tratare a apei dintr-un asemenea complex poate — și trebuie — să fie considerată ca o secție ce realizează producție marfă generatoare de beneficii. Această secție poate lucra în condiții de eficiență economică, ai cărei indicatori pot fi ameliorați printr-o analiză corectă a factorilor determinanți și prin realizarea de măsuri corespunzătoare atît în faza de proiectare cît și pe parcursul exploatării instalației.

Starting from the general idea that the profitability of a complex of units can be achieved under optimal conditions only by rendering profitable each individual unit, it is demonstrated that also the water treatment plant of such a complex may and should be considered as a section producing goods generating benefits. This section may operate under efficient economical conditions and its indicators may be improved by a correct analysis of the determining factors and by taking suitable measures both during the designing stage and during plant operation.

Исходя из общего принципа, что рентабильности комплекса производственных объектов можно достич в оптимальных условиях лишь путем рентабилизации каждого объекта в отдельности демонстрируется, что и установку очистки воды можно и нужно считать отделением, производящим товар, приносящим прибыли. Названное отделение может работать в условиях экономической эффективности и его показатели могут быть улучшены путем правильного анализа решающих факторов и осуществлением необходимых мероприятий, как на стадии проектирования, так и при эксплуатации установки.

Indicatori ai eficienței economice

Dintre clasificările date în literatura economică se reține următoarea [1]: *a)* indicatori cu caracter general (capacitatea de producție, valoarea investiției, costul de producție, numărul de personal, beneficiul); *b)* indicatori de bază (investiția specifică, producția—marfă obținută la 1 000 lei fonduri fixe, durata de recuperare a investiției, rentabilitatea, producția netă); *c)* indicatori suplimentari (cheltuieli de producție la 1000 lei producție—marfă, consumuri specifice).

Capacitatea de producție anuală se calculează astfel:

$$P_{an} = Q\tau_{an}, \quad m^3/an_2$$

unde Q este debitul net de apă tratată și τ_{an} este durata anuală de funcționare a instalației. Corespondentul valoric al capacității de producție este producția-marfă PM, lei/an.

Costul de producție se definește cu relația:

$$c_p = \frac{C_p}{P_{an}}, \text{ lei/m}^3,$$

unde C_p reprezintă cheltuielile anuale de producție, lei/an.

Beneficiul anual se calculează cu relația:

$$B_{an} = PM - C_p = P_{an}(p_v - c_p), \text{ lei/an},$$

unde p_v este prețul de vînzare la terți al apei tratate. În cazul utilizării apei tratate în întreprinderea proprie, p_v se înlocuiește cu p_1 — prețul de livrare, care se stabilește la nivelul ramurii.

Investiția specifică se definește prin raportul:

$$i = \frac{I}{P_{an}}, \text{ lei/m}^3/\text{an},$$

unde I este valoarea totală a investiției, lei. Pentru instalațiile de tratare a apei se recomandă utilizarea termenului de investiție specifică mai ales ca raport între investiția totală și salinitatea care trebuie eliminată din apă în interval de un an:

$$i' = \frac{I}{S_{an}}, \text{ lei/val/an}.$$

* Lucrare prezentată la cel de-al II-lea Congres național de chimie, 7—10 sept. 1981.

Ing. RADU VLĂDUȚESCU, Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale, București.

Această a doua formă de exprimare reflectă mai fidel fenomenul schimbului ionic, ca scop al realizării investiției.

Producția—marfă la 1 000 lei fonduri fixe este:

$$pm(FF) = \frac{PM}{FF} 1000 = \frac{P_{an}\, p_v}{FF} 1000, \text{ lei/1000 lei},$$

unde FF reprezintă valoarea fondurilor fixe, lei. În cazul (frecvent întîlnit în practică, analizat și prin exemplul numeric dat în continuare) al livrării unei părți a producției în propria întreprindere și al vînzării altei părți la terți, valoarea producției marfă se calculează fie numai pentru partea vîndută la terți, fie pentru întreaga producție a secției.

Termenul de recuperare a investiției din beneficii este:

$$T_R = \frac{I}{B_{an}}, \text{ ani},$$

unde $B_{an} = B_{an}^{pr}$ (obținut din livrarea la consumatorii proprii) + B_{an}^{tr} (obținut din vînzarea la terți).

Rentabilitatea investiției reflectă direct eficiența, definindu-se ca raport între beneficiu și cheltuieli:

$$r_{tr} = \frac{B_{an}^{tr}}{C_p^{tr}} 100 = \left(\frac{p_v}{c_p} - 1\right) 100, \%,$$

unde C_p^{tr} este cota din cheltuielile anuale aferentă producției vîndute la terți. Rentabilitatea pentru cota livrată în întreprinderea proprie este funcție de beneficiul obținut din producția respectivă. În practică se stabilește un beneficiu mediu pe ramură, și rentabilitatea corespunzătoare este constantă (6%).

Producția netă, care a devenit un indicator fundamental al eficienței activității întreprinderilor în cadrul noului mecanism economico-financiar, reprezintă valoarea nou creată de unitate, calculîndu-se cu relația:

$$PN = PG - C_{mat}, \text{ lei/an},$$

unde PG reprezintă producția globală, iar C_{mat} — cheltuielile materiale aferente.

Cheltuielile de producție la 1 000 lei producție marfă sînt:

$$c_p(PM) = \frac{C_p}{PM} 1000, \text{ lei/1000 lei}.$$

Consumurile specifice de reactivi chimici sînt:

$$c_{sp}^{r} = \frac{CR_{an}}{P_{an}}, \text{ kg reactiv/m}^3 \text{ apă tratată},$$

unde CR_{an} este consumul anual de reactiv, kg/an.

Consumul specific de apă brută este:

$$c_{sp}^{ab} = \frac{N_{an}^{ab}}{P_{an}}, \text{ m}^3 \text{ apă brută/m}^3 \text{ apă tratată},$$

unde N_{an}^{ab} este necesarul anual de apă brută pentru realizarea producției anuale de apă tratată.

Consumul specific de energie electrică este:

$$c_{sp}^{ee} = \frac{E_{an}}{P_{an}}, \text{ kWh/m}^3 \text{ apă tratată},$$

unde E_{an} este energia consumată anual de instalație.

Prezentarea stației de tratare și calcularea cheltuielilor anuale de producție, respectiv a costurilor de producție

Pentru exemplificare se prezintă o instalație de tratare dintr-un combinat chimic, care produce cinci sortimente (calități) de apă tratată: pretratată (coagulată și decarbonatată) pentru anumite procese tehnologice și utilități, limpezită pentru adaos în circuitele de răcire, dedurizată pentru adaos la cazane de abur de joasă presiune, demineralizată pentru adaos la cazane de înaltă presiune, precum și deionizată de înaltă puritate pentru procese tehnologice de fabricație a unor pulberi metalice.

În total se pretratează 3 600 m³/h apă de suprafață cu o salinitate de 7,4 mval/l (duritate totală: 6,6 mval/l; alcalinitate: 4,0 mval/l).

Instalația produce și livrează:

— 1 500 m³/h apă pretratată (P), din care 1 000 m³/h pentru terți;

— 800 m³/h apă limpezită (L), integral la terți;

— 250 m³/h apă dedurizată (d), din care 150 m³/h la terți;

— 400 m³/h apă demineralizată (D), din care 300 m³/h la terți;

— 200 m³/h apă total deionizată (T), integral la terți.

Pentru producerea acestor debite și calități, stația se compune dintr-o instalație de pretratare (4 decantoare cu ejector ⌀ 24,5 m și gospodăriile aferente de $FeSO_4$, var și activator de coagulare), o instalație de limpezire (10 filtre orizontale cu cuarț de 32 m² fiecare), o instalație de dedurizare (3 coloane Na-cationice ⌀ 3 400 mm și gospodăria de NaCl aferentă), precum și dintr-o instalație de demineralizare pentru 600 m³/h (7 linii cationit puternic acid—cationit puternic acid—anionit slab bazic—anionit puternic bazic tip 2, cu coloane ⌀ 3 000 și 3 400 mm, cu gospodăriile de HCl și NaOH aferente), din care 200 m³/h apă demineralizată este finisată prin două filtre cu pat mixt procedeu triobed, avînd ⌀ 2 600 mm.

Stația mai cuprinde bazine și rezervoare de apă, o gospodărie de neutralizare și o gospodărie de amoniac.

Investiția totală are valoarea de 172,5 mil. lei, din care 55 mil. lei utilaje.

Cheltuielile anuale cu materiile prime, materialele și energia de bază (pentru o durată de funcționare anuală de 7 200 ore) se prezintă astfel:

a) cheltuieli cu apa brută: 7,560 mil. lei/an;

b) cheltuieli cu reactivii de bază: 11,920 mil. lei/an;

c) cheltuieli cu înlocuiri de mase: 0,944 mil. lei/an;

d) cheltuieli cu energia: 8,158 mil. lei/an.

Cheltuielile cu amortizarea mijloacelor fixe totalizează 5,410 mil. lei/an, din care 4,748 pentru cele directe.

Pe baza schemei de personal se stabilesc cheltuielile cu retribuţiile la valoarea de 4,180 mil. lei/an, din care 3,139 pentru cele directe. Cheltuielile comune ale secţiei totalizează 4,257 mil. lei/an. Cota aferentă secţiei de tratare din cheltuielile generale ale întreprinderii se ridică la 5,601 mil. lei/an.

Cu aceste elemente se stabileşte valoarea cheltuielilor anuale de producţie pe secţia de tratare: 46,327 mil. lei/an.

*

Pentru a putea stabili cît mai exact costurile de producţie pentru fiecare sortiment de apă tratată este necesară defalcarea analitică a cheltuielilor pe cele cinci instalaţii. Este o operaţie esenţială pentru calcularea corectă a eficienţei economice pentru fiecare produs în parte.

Defalcarea valorii investiţiei: ca principiu de bază se consideră că instalaţiile din aval suportă şi cote din investiţiile în instalaţiile din amonte, care produc materia primă a celor din aval, aceste cote fiind proporţionale cu debitele de apă tratată. În acest mod, valorile investiţiilor defalcate pe produse sînt: $I_P = 43{,}0$ mil. lei; $I_L = 27{,}0$; $I_d = 18{,}8$; $I_D = 54{,}4$; $I_T = 29{,}3$.

Defalcarea cheltuielilor cu apa brută se face direct proporţional cu debitele de apă brută tratată de fiecare instalaţie: $C_P^{ab} = 3{,}315$ mil. lei/an; $C_L^{ab} = 1{,}890$; $C_d^{ab} = 0{,}640$; $C_D^{ab} = 1{,}185$; $C_T^{ab} = 0{,}595$.

Defalcarea cheltuielilor cu reactivii chimici de bază se face după următoarele principii: sulfatul feros, varul şi activatorul aparţin pretratării şi se defalcă după debitele aferente celor 5 instalaţii (ca la apa brută); NaCl aparţine exclusiv dedurizării şi se afectează integral acesteia; HCl şi NaOH aparţin atît demineralizării cît şi deionizării totale: consumurile liniilor se defalcă după debitele livrate, iar cele ale filtrelor cu pat mixt se afectează exclusiv deionizării totale; în sfîrşit, NH_3 aparţine integral demineralizării. Se obţin valorile: $C_P^{rb} = 2{,}766$ mil. lei/an; $C_L^{rb} = 1{,}475$; $C_d^{rb} = 0{,}743$; $C_D^{rb} = 4{,}596$; $C_T^{rb} = 2{,}340$.

Defalcarea cheltuielilor cu înlocuiri de mase ionice se face în funcţie de cantităţile de răşină din coloane; deionizarea totală se încarcă şi cu cota parte din cheltuielile liniilor de demineralizare, proporţională cu raportul $Q_T/Q_D + Q_T$.

Defalcarea cheltuielilor cu consumurile energetice directe: cheltuielile cu energia electrică se stabilesc prin echivalarea tuturor consumatorilor la o durată de funcţionare de 7 200 ore/an; în funcţie de poziţia în schema tehnologică a consumatorului se calculează cota lui de participare la cheltuieli, proporţional cu producţia de apă tratată căreia îi aparţine din punct de vedere tehnologic; cheltuielile cu energia termică directă se repartizează numai instalaţiilor cu schimbători de ioni, proporţional cu debitele respective.

Defalcarea cheltuielilor cu retribuţiile directe se realizează prin stabilirea, pentru fiecare post din schema de personal, a cotelor părţi aferente fiecărei instalaţii. Acestea se determină — după caz — proporţional fie cu valoarea de investiţie (care reflectă destul de fidel complexitatea echipamentelor deservite), fie cu debitul de apă tratată, fie cu anumite procente din debite (ca, de exemplu, pentru operatorii la filtre şi pompe, cei de la gospodăria de regenerare cu acid şi sodă etc.). Se obţin valorile: $C_P^{rd} = 0{,}639$ mil. lei/an; $C_L^{rd} = 0{,}258$; $C_d^{rd} = 0{,}276$; $C_D^{rd} = 1{,}263$; $C_T^{rd} = 0{,}703$.

În ceea ce priveşte personalul indirect productiv, se consideră că o defalcare proporţională cu valoarea de investiţie a fiecărei instalaţii este suficient de bună pentru a reflecta complexitatea activităţii.

Defalcarea cheltuielilor comune ale secţiei:

a. Cheltuielile cu reviziile tehnice, reparaţiile curente şi cele capitale se calculează în funcţie de ciclurile de reparaţii şi de valorile lor normate.

b. Unele componente se stabilesc proporţional cu valoarea utilajelor (de exemplu: amortizarea mijloacelor fixe pentru întreţinere, energia pentru întreţinere), altele proporţional cu valoarea investiţiei în lucrările de construcţii-instalaţii (cele referitoare la clădiri: întreţinere, iluminat, încălzire).

c. Cheltuielile legate de personalul de exploatare (protecţia muncii, abonamente, poştă, deplasări etc.) se defalcă după criteriile aplicate schemei de personal la cheltuielile cu retribuţia.

d. Cheltuielile cu reactivii de laborator se defalcă după procente stabilite astfel încît să reflecte complexitatea şi frecvenţa analizelor chimice respective.

Rezultă: $C_P^{CS} = 1{,}027$ mil. lei/an; $C_L^{CS} = 0{,}585$; $C_d^{CS} = 0{,}451$; $C_D^{CS} = 1{,}436$; $C_T^{CS} = 0{,}758$.

Defalcarea cheltuielilor generale ale întreprinderii, a căror valoare totală se stabileşte proporţional cu valoarea producţiei secţiei de tratare în ansamblul producţiei întreprinderii (combinatului), se face în funcţie de valoarea producţiei fiecărei instalaţii: $C_P^{GI} = 1{,}352$ mil. lei/an; $C_L^{GI} = 0{,}773$; $C_d^{GI} = 0{,}515$; $C_D^{GI} = 1{,}931$; $C_T^{GI} = 1{,}030$.

Se obţin astfel valorile cheltuielilor totale de producţie defalcate pe instalaţii: $C_p^P = 11{,}389$ mil. lei/an; $C_p^L = 6{,}414$; $C_p^d = 4{,}687$; $C_p^D = 15{,}700$; $C_p^T = 8{,}202$.

Cunoscînd producţia anuală de apă tratată pe calităţi: $P_{an}^P = 10{,}8$ mil. m³/an; $P_{an}^L = 5{,}76$; $P_{an}^d = 1{,}8$; $P_{an}^D = 2{,}88$; $P_{an}^T = 1{,}44$ se calculează costurile de producţie pe sortimente: $c_p^P = 1{,}06$ lei/m³; $c_p^L = 1{,}11$; $c_p^d = 2{,}60$; $c_p^D = 5{,}45$; $c_p^T = 5{,}70$.

Calcularea indicatorilor eficienţei economice

Conform celor expuse anterior se vor calcula în continuare valorile indicatorilor eficienţei economice pentru fiecare sortiment de apă tratată, produsă de staţia exemplificată.

Indicatori cu caracter general

a. Capacitatea de producţie totală:

$P^P_{an} = 10{,}800$ mil. m³/an; $P^L_{an} = 5{,}760$; $P^d_{an} = 1{,}800$; $P^D_{an} = 2{,}880$; $P^T_{an} = 1{,}440$.

Capacitatea de producţie aferentă vînzării la terţi: $P^P_{an} = 7{,}200$ mil. m³/an; $P^L_{an} = 5{,}760$; $P^d_{an} = 1{,}080$; $P^D_{an} = 2{,}160$; $P^T_{an} = 1{,}440$.

b. Costul de producţie:

$c^P_p = 1{,}06$ lei/m³; $c^L_p = 1{,}11$; $c^d_p = 2{,}60$; $c^D_p = 5{,}45$; $c^T_p = 5{,}70$.

c. Beneficiul anual:

Beneficiul aferent vînzării la terţi se calculează pe baza preţurilor de vînzare stabilite statistic ţinînd seama de preţurile convenite între părţi la diferite combinate chimice din ţară: $p^P_v = 1{,}40$ lei/m³; $p^L_v = 1{,}50$; $p^d_v = 3{,}20$; $p^D_v = 7{,}50$; $p^T_v = 8{,}00$.

Rezultă: $B^P_{tr} = 2{,}448$ mil. lei/an; $B^L_{tr} = 2{,}246$; $B^d_{tr} = 0{,}648$; $B^D_{tr} = 4{,}428$; $B^T_{tr} = 3{,}312$. Beneficiul obţinut prin livrarea unei părţi a apei tratate la consumatorii din întreprinderea proprie este stabilit la 6% din valoarea cheltuielilor de producţie aferente.

d. Rentabilitatea:

$r^P_{tr} = 32{,}0\%$; $r^L_{tr} = 35{,}1$; $r^d_{tr} = 23{,}1$; $r^D_{tr} = 37{,}6$; $r^T_{tr} = 40{,}4$.

Pentru producţia livrată la consumatorii proprii, valoarea rentabilităţii este de 6%. Deşi este un indicator de bază, rentabilitatea a fost calculată în cadrul indicatorilor generali datorită legăturii sale strînse cu noţiunea de beneficiu, respectiv cu cele două preţuri ale produsului.

Indicatori de bază

a. Investiţia specifică:

$i_P = 3{,}98$ lei/m³/an; $i_L = 4{,}69$; $i_d = 10{,}44$; $i_D = 18{,}89$; $i_T = 20{,}35$; $i'_d = 2{,}61$ lei/val/an; $i'_D = 3{,}78$; $i'_T = 4{,}07$.

b. Producţia–amarfă la 1 000 lei fonduri fixe:

$pm\,(FF)_P = 432$ lei/1 000 lei; $pm\,(FF)_L = 374$; $pm\,(FF)_d = 343$; $pm\,(FF)_D = 434$; $pm\,(FF)_T = 429$.

c. Termenul de recuperare a investiţiei:

$T^P_R = 15{,}9$ ani; $T^L_R = 13{,}0$; $T^d_R = 24{,}6$; $T^D_R = 11{,}6$; $T^T_R = 8{,}8$.

d. Producţia netă:

$PN_P = 4{,}268$ mil. lei/an; $PN_L = 3{,}040$; $PN_d = 1{,}390$; $PN_D = 7{,}373$; $PN_T = 4{,}870$.

Indicatori suplimentari

a. Cheltuieli de producţie la 1 000 lei producţie marfă:

$C_p(PM)^P = 809$ lei/1000 lei; $C_p(PM)^L = 740$; $C_p(PM)^d = 860$; $C_p(PM)^D = 770$; $C_p(PM)^T = 712$.

b. Consumuri specifice de reactivi chimici de bază;

$c_{FeSO_4} = 0{,}06$ kg/m³ apă pretratată
$c_{var} = 0{,}26$ kg/m³ apă pretratată
$c_{activ.} = 0{,}50$ g/m³ apă pretratată
$c_{NaCl} = 0{,}625$ kg/m³ apă dedurizată
$c^D_{HCl} = 1{,}07$ kg 32%/m³ apă demineralizată
$c^T_{HCl} = 1{,}09$ kg 32%/m³ apă total deionizată
$c^D_{NaOH} = 0{,}40$ kg/m³ apă demineralizată
$c^T_{NaOH} = 0{,}41$ kg/m³ apă total deionizată
$c_{NH_3} = 2{,}00$ g/m³ apă demineralizată

Concentraţiile sînt de 100%, cu excepţia celei a acidului clorhidric.

c. Consumuri specifice de apă brută:

$c^P_{ab} = 1{,}020$ m³ apă brută/m³ apă pretratată
$c^L_{ab} = 1{,}044$ m³ apă brută/m³ apă limpezită
$c^d_{ab} = 1{,}128$ m³ apă brută/m³ apă dedurizată
$c^D_{ab} = 1{,}300$ m³ apă brută/m³ apă demineralizată
$c^T_{ab} = 1{,}304$ m³ apă brută/m³ apă total deionizată

d. Consumuri specifice de energie electrică:

$c^P_{ee} = 0{,}16$ kWh/m³ apă pretratată
$c^L_{ee} = 0{,}18$ kWh/m³ apă limpezită
$c^d_{ee} = 0{,}71$ kWh/m³ apă dedurizată
$c^D_{ee} = 1{,}29$ kWh/m³ apă demineralizată
$c^T_{ee} = 1{,}30$ kWh/m³ apă total deionizată

Raportat la întreaga producţie de apă tratată, consumul este:

$c_{ee} = 0{,}60$ kWh/m³ apă tratată livrată.

★

Din analizarea indicatorilor calculaţi rezultă că:
— beneficiul obţinut prin vînzarea la terţi a apei tratate este destul de important; rentabilitatea variază între 23 şi 40%;
— se obţin între 350 şi 430 lei producţie–marfă la fiecare 1 000 lei fonduri fixe;
— investiţiile se recuperează în perioade cuprinse între 9 şi 24 ani; partea cea mai importantă din investiţie (care produce 92% din apa livrată de secţie) se recuperează în mai puţin de 16 ani;
— dacă apa pentru întreprinderea proprie se livrează cu un preţ mediu pe ramură şi beneficiul nu mai este prestabilit la 6%, termenele de recuperare se pot reduce sub valorile calculate;

— investiția specifică raportată la salinitatea apei brute, precum și consumurile specifice se încadrează în valorile uzuale pentru instalații de acest tip;

— instalațiile de demineralizare și deionizare totală sînt cele mai rentabile, aceasta explicîndu-se prin faptul că gradul de prelucrare a materiei prime (apa brută) este mai ridicat.

Apreciem că sistemul de atribuire a beneficiului mediu pe ramură producției livrate în întreprinderea proprie nu este stimulativ. Adoptarea unor prețuri de livrare medii pe ramură face ca, în condițiile reducerii pe diferite căi a costurilor de producție, indicatorii beneficiu anual, rentabilitate și termen de recuperare, ca și eficiența economică în general, să crească atît pentru producția livrată, cît și pentru cea vîndută la terți.

Cheltuielile cu amortizarea investițiilor au fost calculate pe baza cotelor stabilite prin lege, în funcție de durata de serviciu normată a fiecărui tip de instalație. Considerăm că determinarea acestor cheltuieli ținînd seama de necesitatea amortizării într-o perioadă de timp mult mai scurtă — impusă, printre altele, și de uzura morală a echipamentelor și chiar a tehnologiilor — ar duce, pe lîngă creșterea beneficiului net obținut între momentul amortizării integrale a investiției și momentul scoaterii din funcțiune a obiectivului, la o mai acută orientare a tuturor factorilor implicați în realizarea și exploatarea investiției spre progres tehnic, spre căile de reducere a cheltuielilor materiale și de creștere a eficienței economice.

Căi de îmbunătățire a indicatorilor eficienței economice, de reducere a cheltuielilor și a costurilor de producție

Din prezentarea relațiilor de calcul al indicatorilor reies căile de urmat în vederea creșterii eficienței economice a investițiilor. În cazul stațiilor de tratare a apei trebuie avută în vedere imposibilitatea măririi producției, aceasta depinzînd direct de cerințele consumatorului. Pentru mărirea rentabilității și deci a beneficiului se va urmări, astfel, numai reducerea cheltuielilor de producție, în condițiile unei capacități constante.

Investiția specifică scade prin reducerea valorii investiției totale, care conduce și la creșterea producției-marfă obținută la 1 000 lei fonduri fixe.

Consumurile specifice pot fi reduse atît prin adoptarea de scheme și tehnologii economice, cît și printr-o exploatare corectă a instalațiilor. Reducerea termenului de recuperare a investițiilor se realizează prin reducerea valorii investiției și prin creșterea beneficiului anual.

Aceste condiții se pot realiza atît din faza de proiectare, cît și pe parcursul exploatării.

La stabilirea strategiei pentru un nou obiectiv de investiții trebuie calculate efectele economice ale producerii apei în diferite condiții: numai pentru acoperirea necesităților proprii; cu vînzarea unei părți din producție la terți; cumpărînd apa brută (eventual pretratată) de la terți și prelucrînd-o numai la calitățile care aduc o rentabilitate ridicată etc.

În general, proiectarea instalației se face urmărind reducerea pe cît posibil a investiției, în sensul dimensionării optime, care să utilizeze complet capacitățile echipamentelor și ale rășinilor schimbătoare de ioni, care să optimizeze relația consum-producție. Prin proiect se adoptă scheme și tehnologii care aduc economii de investiții, de consumuri specifice, de cheltuieli de producție. Astfel, se prevăd:

— regenerarea în contracurent a etajului cationic și a treptei anionice puternic bazice;

— regenerarea înseriată a treptelor unui etaj, fie el cationic sau anionic;

— preîncălzirea apei brute și a apei pentru regenerarea schimbătorilor de ioni;

— regenerarea etajului cationic cu HCl;

— recuperarea apelor de spălare, mai ales de la coloanele anionice;

— finisarea apei demineralizate prin procedeul triobed, pentru asigurarea unei calități deosebite a apei deionizate.

Aceste măsuri duc la reducerea consumurilor de reactivi, la creșterea calității produsului finit, la reducerea pierderilor de presiune, la creșterea capacităților utile de schimb ionic, la reținerea mai bună a silicei și la ameliorarea eluării substanțelor organice reținute, la simplificarea exploatării, la reducerea consumului de apă brută, a duratei de indisponibilitate a liniilor și a pericolului nerealizării capacității de producție.

În exploatare se urmărește utilizarea integrală a capacității rășinilor schimbătoare de ioni și reducerea cheltuielilor anuale de producție, respectiv a componentelor acestora.

Cea mai importantă componentă (avînd o pondere de circa 24% la pretratare și 30% la demineralizare) o constituie cheltuielile cu reactivii de bază. O exploatare corectă, cu supravegherea și executarea atentă a operațiilor la regenerare și a funcționării coagulării și decarbonatării, conduce la reducerea consumurilor specifice de reactivi și de apă brută, precum și a volumelor de masă ionică înlocuită anual. Toate aceste cheltuieli au o pondere de circa 54% din cheltuielile de producție în cazul pretratării, respectiv de 40% în cazul demineralizării.

Cheltuielile cu energia electrică se pot reduce prin executarea corectă a regenerărilor, reducerea duratei spălărilor (în condițiile respectării calității efluenților), reducerea duratei fazei de omogenizare a apelor de la regenerări (cu respectarea intervalului de *p*H admis pentru evacuare).

Se mai pot reduce cheltuielile cu reparația utilajelor (care reprezintă aproape jumătate din cheltuielile comune ale secției și 4—5% din totalul cheltuielilor de producție), precum și cheltuielile generale ale întreprinderii (circa 12% din cheltuielile anuale), care necesită eforturi la nivelul întregii întreprinderi, efectul răsfrîngîndu-se asupra tuturor secțiilor.

★

Prin adoptarea procedeului de regenerare în contracurent a schimbătorilor de ioni, investiția în utilajul tehnologic crește cu 2,8 mil. lei (8,5% din valoarea utilajelor aferente instalațiilor de demineralizare și deionizare totală). Economia de investiție pe partea de construcții (10% din investiția respectivă) echilibrează suplimentul de investiție teh-

nologică. Acesta din urmă generează creşterea cheltuielilor cu amortizarea mijloacelor fixe cu 4% (110 mii lei anual), compensată de scăderea cheltuielilor cu apa brută (0,8%) şi cu energia electrică (2,9%). Creşterea eficienţei economice la regenerarea în contracurent se realizează de fapt prin economia de reactivi de regenerare: 460 mii lei/an (10%) pentru demineralizare şi 230 mii lei/an (9,8%) pentru deionizarea totală. Rezultă o scădere a costurilor de producţie de 3%, respectiv o creştere a beneficiilor anuale de circa 7%.

O conducere incorectă a procesului de coagulare şi decarbonatare duce la creşterea cheltuielilor de producţie în instalaţiile de dedurizare, demineralizare şi deionizare totală. De exemplu, o creştere cu numai 0,5 mval/l a alcalinităţii remanente conduce la creşterea investiţiilor în utilaje şi mase ionice aferente celor trei instalaţii cu 1,6 mil. lei, ceea ce determină o creştere a cheltuielilor cu amortizarea de 2,5% pentru demineralizare şi 0,6% pentru dedurizare. Cheltuielile cu apa brută cresc cu circa 6%, iar cele cu reactivii cu 9% (HCl şi NaOH), respectiv cu 4,6% (NaCl). Costul de producţie al apei demineralizate şi total deionizate creşte cu 3,3%, iar cel al apei dedurizate cu 1,1%.

Scurtarea cu o oră a duratei operaţiei de recirculare (omogenizare) a apelor acide şi alcaline de la regenerarea şi spălarea coloanelor de schimb ionic conduce la o economie de energie electrică (la pompele de neutralizare) de circa 470 mii kWh/an, deci la scăderea cheltuielilor şi a costurilor de producţie cu 0,6% şi respectiv la creşterea beneficiului cu 1,4%.

Printr-o exploatare atentă, îngrijită se poate realiza reducerea la maximum a cheltuielilor cu întreţinerea, revizia şi reparaţiile utilajelor, astfel încît cotele procentuale ale valorilor acestora să se situeze la limitele minime normate: 0,1% din valoarea mijloacelor fixe respective pentru revizia tehnică, 0,5% şi, respectiv, 1,0% pentru reparaţiile curente, 5% pentru reparaţia capitală. Se obţine astfel o reducere a costurilor de producţie de 2,6—2,8% pentru apa pretratată şi limpezită, respectiv de 2,0—2,2% pentru apa tratată cu schimbători de ioni. Beneficiul anual creşte cu 8,4—9,7% în cazul pretratării, limpezirii şi dedurizării, respectiv cu 5% în cazul demineralizării şi deionizării.

Desigur că mai pot fi date şi alte exemple din care să rezulte economii la cheltuielile de producţie şi creşterea beneficiilor. În principiu, căile fundamentale de obţinere a unor rezultate tehnico-economice competitive vor urmări perfecţionarea tehnologiilor, ceea ce — în cazul tratării apei — înseamnă în ultimă instanţă reducerea consumurilor proprii de apă brută şi a exceselor de regenerant. Acestea conduc la reducerea pierderilor de materii prime, materiale şi energie, precum şi la ameliorarea gradului de poluare a apelor de suprafaţă.

Concluzii

Prin analizarea pe un caz concret de instalaţie care produce şi livrează cinci sortimente de apă tratată, a modului de calculare a cheltuielilor de producţie (respectiv a costurilor de producţie, a beneficiilor şi a indicatorilor eficienţei economice) s-au stabilit căile prin care aceşti indicatori pot fi ameliorati.

Prin problemele prezentate se urmăreşte sensibilizarea factorilor implicaţi în producerea şi livrarea apei tratate, asupra modului de abordare din punct de vedere economic a acestei activităţi, respectiv considerarea apei tratate ca marfă generatoare de beneficii, care permite realizarea gestiunii economice proprii şi îmbunătăţirea eficienţei economice a producţiei şi a muncii.

Bibliografie

1. ROMÂNU, I. Cursul de eficienţă economică a investiţiilor, II , Academia de studii economice, Bucureşti 1977, p. 209
2. * * * „Norme de bază pentru planificarea, evidenţa şi calculul costurilor producţiei industriale" — Comitetul de stat al planificării, Ministerul Finanţelor, Comitetul de stat pentru preţuri şi Direcţia centrală de statistică, Bucureşti, 1976.
3. NEGULESCU, L., FODOR, C. Tratarea apei şi regimul chimic în centralele electrice, Institutul politehnic-Bucureşti, 1980, p. 164; 270; 282.
4. MANOLACHE, C. Eficienţa economică a realizării investiţiei într-o instalaţie de demineralizare a apei, Lucrare de diplomă, Academia de studii economice, Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 2.II.1981

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIZILOR GRAŞI NESATURAŢI

BREVET R.S.R. Nr. 74208

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acizilor graşi nesaturaţi, din gliceridele naturale, vegetale sau animale.

Acizii graşi nesaturaţi şi amestecurile lor au o serie de utilizări, din care cea mai importantă este în industria de lacuri şi vopsele pentru răşini alchidice sicative, pentru acoperiridurabile de interior sau de exterior, ca aditivi pentru pigmenţii de acoperire sicativi, etc.

Pentru obţinerea de acizi graşi nesaturaţi conform invenţiei, acizii bruţi se introduc la faza de distilare împreună cu 2 pînă la 10% dintr-un produs de protecţie, care constă dintr-un ulei mineral greu, şi anume ulei dezasfaltat, cu lanţuri parafinice, cu volatilitate mai redusă decît a acizilor graşi şi cu un punct de inflamabilitate peste 300°C; antioxidanţii folosiţi, în proporţie de 0,01 pînă la 2% faţă de acizii graşi, sînt compuşi dintr-un complexant, ales dintre sărurile unor acizi mai tari decît acizii graşi (ca citraţii) şi dintr-un antioxidant ales dintre trifenilfosfit, tributilfosfit şi hipofosfiţii sau fosfiţii alcalini.

Invenţia prezintă avantajul de a conduce la randamente ridicate de acizi graşi nesaturaţi.

Dosar Nr.: 93407
Data înregistrării: 06.03. 1978
Data publicării: 30.05.1980
Int.Cl.[2]: Co7 C 57/12

Titular: Întreprinderea de săpun „Stela", Bucureşti.

scurte comunicări

TEODOR STOICA, TEOFIL DUMITRU BOTA, GEORGETA MAGDA TEUȘDEA, LILIANA SÂRBU și JUSTIN HERȘCOVICI

Determinarea coeficienților de solubilitate Bunsen în sistemul anilină—amoniac*

În lucrare se prezintă determinarea coeficienților de solubilitate Bunsen (α) pentru domeniul 298—423 K, la presiune atmosferică și a căldurilor molare de dizolvare a amoniacului în anilină.

Soluțiile saturate de amoniac în anilină s-au obținut prin barbotarea amoniacului, printr-o frită de sticlă poroasă, într-un volum cunoscut de anilină. Pentru fiecare determinare, barbotarea amoniacului a fost menținută după stabilizarea temperaturii, pînă la atingerea echilibrului sistemului. Amoniacul din soluție este apoi antrenat cu aer, în timpul distilării la reflux total a anilinei, și reținut într-un volum cunoscut de soluție de acid sulfuric 1 N.

Valorile solubilităților amoniacului în anilină, exprimate prin coeficientul Bunsen (α), în Ncm^3 gaz dizolvat/cm^3 solvent, sînt prezentate în tabelul 1, alături de datele din literatură [1] privind solubilitatea amoniacului în alți solvenți.

Căldura de dizolvare a gazelor în lichide se calculează din panta dreptei care reprezintă variația fracției molare a solutului, exprimată logaritmic, în funcție de inversul temperaturii absolute; pentru soluțiile gazelor în solvenți nepolari, panta este egală cu $-\Delta H/2{,}303\ R$ [1].

În figura 1 sînt redate rezultatele experimentale obținute pentru sistemul anilină—amoniac. Valorile fracțiilor molare ale amoniacului (X_{NH_3}) s-au calculat din coeficienții de solubilitate Bunsen, cu relația:

$$X_{NH_3} = \frac{\alpha M}{\alpha M + 22415\ \rho}$$

unde:

ρ este greutatea specifică a solventului la temperatura de determinare;

M — masa moleculară a solventului.

* Lucrare prezentată la Microsimpozionul ICECHIM, ian. 1981.

Chim. TEODOR STOICA, ing. TEOFIL D. BOTA, ing. GEORGETA M. TEUȘDEA, chim. LILIANA SÂRBU și ing. JUSTIN HERȘCOVICI, ICECHIM, București.

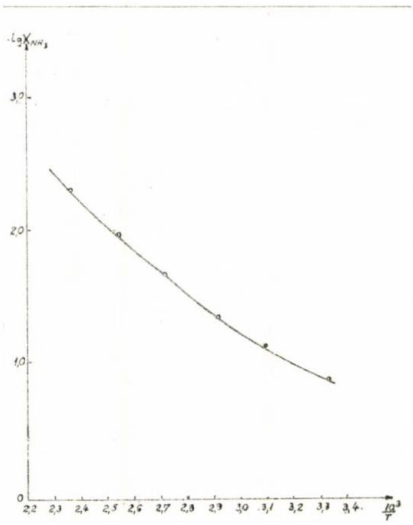


Fig. 1

Abaterea de la liniaritate trebuie atribuită polarității componenților sistemului.

Determinarea căldurilor de dizolvare a amoniacului în anilină din panta curbei $-\log X_{NH_3}$, funcție de $1/T$, pentru intervalul de temperaturi 298—423 K, conduce la valori cuprinse între 10,11 și 14,42 kJ/mol.

În vederea corelării solubilităților amoniacului cu alte proprietăți ale solvenților, în tabelul 2 sînt grupate constante fizice caracteristice unor solvenți puri (temperatura de fierbere, greutatea specifică, indicele de refracție, constanta dielectrică și momentul de dipol).

Sînt date, de asemenea, valorile polarizabilităților moleculelor de solvent ($P \times 10^{24}$) calculate din indicele de refracție cu relația Lorentz-Lorentz:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi NP$$

Recent, a fost propusă o metodă de apreciere a polarității solvenților prin efectul de deplasare a benzilor de absorbție ale unor compuși organici în soluție [2]. O asemenea scară de polarități a fost alcătuită [3] folosind ca substanță—standard betaina de N-fenolpiridiniu, la care se înregistrează deplasări hipsocrome deosebit de mari la creșteri relativ mici ale polarității solvenților. În tabelul 2 sînt incluse valorile energiilor de tranziție (E_T) ale solvenților, calculate după frecvența caracteristică benzii de transfer de sarcină, cu ajutorul relației:

$$E_T = hc\nu N$$

Tabelul 1

VARIAȚIA COEFICIEINȚLOR BUNSEN (α = N cm^3/cm^3) CU TEMPERATURA PENTRU SOLUȚII DE AMONIAC LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ

t°C	Solvent				
	apă	metanol	etanol	dietileter	anilină
0	—	687,30	172,07	17,15	—
5	—	604,13	156,60	—	—
10	866,2	529,50	140,29	11,91	—
15	—	459,64	120,58	9,74	—
20	667,7	394,11	98,53	—	—
25	601,0*	327,73	75,43	6,3*	33,34
30	508,2	270,0	52,2	—	—
50	—	—	—	—	17,29
70	—	—	—	—	10,04
95	—	—	—	—	4,60
120	—	—	—	—	1,59
150	—	—	—	—	1,07

* Valori determinate grafic

Tabelul 2

CONSTANTE FIZICE ALE SOLVENȚILOR

Constantă	Solvent				
	apă	metanol	etanol	dietileter	anilină
Temperatura de fierbere, °C	100	65	78	35	184
Greutate specifică, g/cm³	1,0	0,795	0,789	0,714	1,025
Indice de refracție, n_D^{20}	1,3330	1,3285	1,3611	1,353	1,586
Constanta dielectrică, ε	78,5	32,6	24,3	4,2	7,0
Momentul de dipol μ, Debye	1,80	1,65	1,70	1,25	1,55
Polarizabilitatea mol. $P \times 10^{24}$	1,468	3,242	5,113	12,131	8,909
Energia de tranziție E_T, kJ/mol	264,2	232,4	217,3	144,9	185,5
Coeficientul Bunsen, Ncm³/cm³	601,0	327,7	75,4	6,3	33,3
Fracția molară X_{NH_3}	0,326	0,370	0,164	0,028	0,118

Din datele prezentate în tabelul 2 se remarcă echisensul variației coeficienților Bunsen atît cu constanta dielectrică, cît și cu valorile E_T ale solvenților.

Se poate aprecia că în procesul de dizolvare a amoniacului concură efectul solventului de atenuare a cîmpului electric generat de sarcinile existente în molecula de amoniac și interacțiunile electronice de tipul celor ce determină deplasarea benzilor din spectrele de absorbție în vizibil.

Bibliografie

1. BATTINO, R. și CLEVER, H. L., Chem. Rev. **76**, nr. 4. 1966, p. 395.
2. BROOKER, L. G. S., CRAIG, A. C., HESELTINE, D. W., JENKINS P. W., și LINCOLN, L, L., J. Amer. Chem, Soc. **73**, 1951, p. 5 350.
3. DIMROTH, K. și REICHARDT, C., Z. Analyt. Chem. **215**, 1966, p. 344.

Intrat în redacție: 15.II.1981

* * *

NICOLAE RĂȘANU și OVIDIU MAIOR

Sinteze pe bază de hidrazidă a acidului tioxantenilacetic

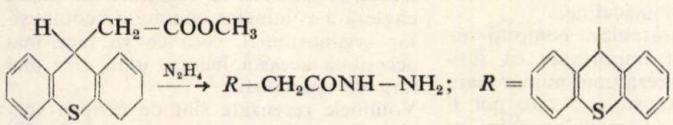
Datorită reactivității lor, hidrazidele acizilor aromatici și heterociclici au o largă utilizare în chimia organică și în chimioterapie, fapt care explică interesul cercetătorilor pentru această clasă de substanțe [1–3].

Pe această linie, în această lucrare autorii și-au propus să cerceteze comportarea hidrazidei acidului tioxantenilacetic în cîteva reacții caracteristice hidrazidelor, cu scopul de a obține noi derivați din clasa tioxantenei, cu posibilă acțiune antimicrobiană.

Pentru aceasta s-au preparat, potrivit datelor din literatură [4], acidul tioxantenilacetic și clorura acidă respectivă [5], din care cu alcoolul metilic s-a obținut, cu randament de 90%, esterul metilic al acidului tioxantenilacetic.

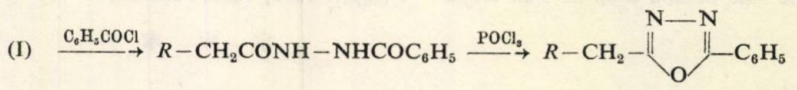
Prin tratarea esterului metilic al acidului tioxantenilacetic cu hidrat de hidrazină, s-a sintetizat hidrazida corespunzătoare (I):

De la hidrazida (I), cu clorură de benzoil, în condițiile descrise în literatură pentru



(I)

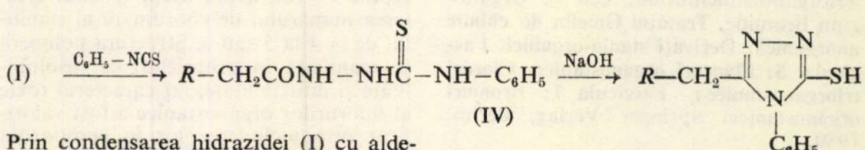
alte hidrazide [6], s-a sintetizat benzoilhidrazida respectivă (II), de la care, cu $POCl_3$, s-a format oxadiazolul corespunzător (III):



(II) (III)

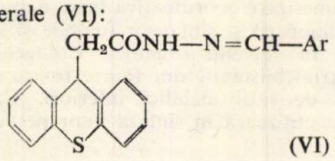
Derivații respectivi sînt prezentați în tabelul 1.

Cu fenilizotiocianat, hidrazida (I) a format tiosemicarbazida (IV), de la care, cu NaOH 5% [7], s-a obținut mercaptotriazolul (V):



(IV) (V)

Prin condensarea hidrazidei (I) cu aldehide aromatice [8] s-au format derivații respectivi, care corespund formulei generale (VI):



(VI)

Partea experimentală

Sinteza hidrazidei acidului tioxantenilacetic (I)

Un amestec format din 50 g ester metilic al acidului tioxantenilacetic, 50 ml hidrat de hidrazină 98% și 50 ml alcool etilic se fierbe pe baia de apă timp de 90 min. Cristalele formate prin răcire se filtrează și se usucă la temperatura camerei. Se obțin 48 g hidrazidă brută, care după recristalizare din alcool metilic — apă se prezintă sub formă de cristale albe, cu t.t. = 177—179°C. Calculat pentru $C_{15}H_{13}OSN_2$ (M = 269,35), S % 11,90; găsit 12,10. $\nu_{(nujol)}$: 1620, 3140 cm^{-1}.

Dr. chim. NICOLAE RĂȘANU, Institutul de învățămînt superior, Constanța.
Dr. chim. OVIDIU MAIOR, Institutul politehnic, București. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE DERIVAŢILOR DE TIPUL (VI)

Nr. crt.	Ar.	Solvent de recristalizare	t.t.,°C.	Rd. %	Formula brută	M.	S.%	
							calculat	găsit
a	C_6H_5	acid acetic	209—210	55	$C_{22}H_{17}OSN_2$	357,46	8,96	8,64
b	*o*-HOC_6H_4	acid acetic	224—225	47	$C_{22}H_{17}O_2SN_2$	373,46	8,58	8,70
c	*o*-$O_2NC_6H_4$	acid acetic	200—201	48	$C_{22}H_{16}O_3SN_3$	402,46	7,96	8,35
d	*m*-$O_2NC_6H_4$	acid acetic	216—218	45	$C_{22}H_{16}O_3SN_3$	402,46	7,96	8,10
e	2-Furil	T.H.F. — apă	206—208	73	$C_{20}H_{15}O_2SN_2$	347,42	9,22	8,85

Sintezahi 1-(*tioxantenilacetil*)-2-*benzoil-drazinei* (*II*)

Peste 30 ml piridină anhidră se adaugă, sub răcire, 3 ml clorură de benzoil, şi în amestecul format se introduc apoi 5 g hidrazidă (I). Se refluxează 2 h. După răcire, amestecul de reacţie se toarnă peste apă cu gheaţă, iar precipitatul format este uscat la temperatura camerei. Se obţin 6 g produs brut, care după recristalizare din acid acetic—apă prezintă t.t. = 272—274°C.

Calculat pentru $C_{22}H_{17}O_2SN_2$ (M = = 373,46), S % 8,58; găsit 8,75. $\nu_{(CHCl_3)}$: 1640, 1660, 1685, 3420 cm^{-1}.

Sinteza 2-(*tioxantenilometil*)-5-*fenil*-3, 4-*oxodiazolului* (*III*)

Un amestec de 5 g compus (II), împreună cu 15 ml oxiclorură de fosfor, se încălzeşte pe baie de apă timp de 5 h. După răcire, amestecul de reacţie se toarnă peste apă cu gheaţă, iar precipitatul format este filtrat, uscat şi recristalizat din acid acetic — apă. Se obţine 1 g produs cu t.t. = 174—175°C.

Calculat pentru $C_{22}H_{15}OSN_2$ (M = 355,44), S (%) calculat: 9,02; găsit 9,30.

Sinteza 1-(*tioxantenilacetil*)-4-*feniltiosemi-carbazidei* (*IV*)

Peste 4,5 g hidrazidă (I), dizolvată în 50 ml alcool etilic, se adaugă 2 ml fenilizotiocianat, şi amestecul se fierbe două ore. La diluarea amestecului de reacţie cu apă, se separă un produs uleios, care după un timp cristalizează. După recristalizare din metanol apă se obţin cristale galbene cu t.t. = 160—162°C.

Calculat pentru $C_{22}H_{18}OS_2N_3$ (M = 404), S (%) calculat: 15,84; găsit: 15,51. $\nu_{(nujol)}$: 1560, 1655, 3060 cm^{-1}.

* * *

Sinteza 1-*fenil*-2-(*tioxantenilometil*)-5-*mercapto*-1,3,4-*triazolului* (*V*)

Peste 30 ml hidroxid de sodiu 5% se adaugă 2 g compus (IV), şi amestecul se fierbe pe sită 20 min. Soluţia obţinută după filtrarea amestecului de reacţie se acidulează cu acid clorhidric, iar precipitatul format este filtrat şi recristalizat din *n*-propanol-apă. Se obţin cristale galbene cu t.t. = 229—230°C. Rd. 55%.

Calculat pentru $C_{22}H_{16}S_2N_3$ (M = = 386,71), S (%) calculat: 16,58; găsit: 16,24. $\nu_{(nujol)}$: 1600, 2540 cm^{-1}.

Sinteza 1-*benziliden*-2-(*tioxantenilacetil*)-*hidrazinei* (*VI-a*)

Un amestec format din 1,4 g hidrazidă (I), 50 ml alcool metilic şi 0,3 ml aldehidă benzoică se refluxează timp de o oră. Cristalele formate la răcire se recristalizează din acid acetic. Se obţin cristale albe, cu caracteristicile date în tabelul 1. Compuşii (VI b-e) se obţin în mod asemănător.

Bibliografie

1. AGARWAL, V. K., GUPTA, T. K. şi PARMAR, S., J. Med. Chem., **15**, 1972, p. 1 000.
2. JURJENKO, S. A., Khim. farm. Zhur. **11**, nr. 12, 1968, p. 12.
3. SEKIKAEWA, I., J. Heter. Chem., **6**, 1969, p. 129
4. JONES, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 2 843.
5. OKABAYASHI, I., Yakugaku Zasshi., **78**, 1958, 274 Chem. Abstr., **52**, 1958, 11831 g.
6. GRECOV, A. P., CULACOV, L. N. şi SVEIC, P.O., Zhur. Obschei. Khim., **29**, 1959, p. 3 054
7. SILBERG, A. şi COSMA, I., Studii cerc. chim. Fil. Cluj, **10**, 1959, p. 151
8. VASILIU, C., şi RĂŞANU, N., Anal. Univ. Buc., Ser. Chimie, **20**, 1971, p. 23.

Intrat în redacţie: 3.XI.1980

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Zinn-Organische Verbindungen. Teil 5: Organozinnfluoride. Triorganozinnchloride; Teil 7: Organozinn Bromide. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Derivaţi staniu-organici. Fascicula 5: Fluoruri organostanice. Cloruri triorganostanice; Fascicula 7; Bromuri organostanice.** Springer Verlag, Berlin, 1980.

Cele două volume recenzate completează seria dedicată compuşilor organici ai staniului, o clasă de combinaţii deosebit de interesantă din punct de vedere teoretic — datorită mai ales varietăţii de structuri şi de reacţii pe care le prezintă — şi importantă din punct de vedere aplicativ — prin utilizări în domeniul pesticidelor şi stabilizatorilor pentru PVC. Ambele volume recenzate, scrise de Herbert Schumann şi Ingeborg Schumann de la Universitatea Tehnică din Berlin, cunoscuţi specialişti în acest domeniu, se referă la halogenuri organostanice, compuşi de bază în sinteza altor derivaţi organici ai staniului.

Fluorurile, tratate în fascicula 5, sînt compuşi de tipul R_nSnF_{4-N} ($n = 1-3$) care manifestă o pronunţată tendinţă de polimerizare prin legături donor—acceptor F—Sn, avînd drept rezultat creşterea numărului de coordinare al staniului de la 4 la 5 sau 6. Structura polimeră se manifestă în proprietăţi ca insolubilitate şi infuzibilitate, iar caracterul toxic al fluorurilor organostanice a fost valorificat prin includerea lor în compoziţia unor vopsele antivegetative pentru nave maritime sau în impregnarea lemnului pentru a preveni atacul insectelor. Se prepară de obicei din cloruri organostanice cu fluoruri alcaline.

Clorurile triorganostanice, compuşi de tipul R SnCl, sînt importante ca substanţe iniţiale în sinteza unui număr mare de derivaţi triorganostanici, care pot fi preparaţi prin înlocuirea halogenului cu alte grupări. Au o tendinţă redusă de polimerizare coordinativă (spre deosebire de fluoruri) şi sînt uşor fuzibile şi solubile în solvenţi organici. Halogenurile de trialchilstaniu sînt foarte toxice (mai ales derivaţii alchilici inferiori, C_1-C_4) şi se utilizează în sinteza unor pesticide. Drept urmare se fabrică pe scară industrială, ca intermediari, în cantităţi în semnate.

Fascicula 7 prezintă bromurile organostanice $RSnBr_{4-n}$ ($n=1-3$). Deşi aceşti compuşi prezintă o importanţă mai redusă decît clorurile sau fluorurile şi sînt de fapt rarităţi de laborator, au fost sintetizaţi numeroşi reprezentanţi, care au fost cercetaţi destul de detaliat prin diverse metode structurale.

Fascicola 5 este publicată în limba germană, dar începînd cu fascicula 7 s-a trecut la publicarea integrală în limba engleză a volumelor consacrate compuşilor organostanici, ceea ce va face mai accesibilă această lucrare unui cerc mai larg de specialişti.

Volumele recenzate sînt de nelipsit specialiştilor interesaţi în cercetări fundamentale sau aplicative în chimia organostanică, dar pot fi consultate cu interes şi de alţi chimişti, care doresc să-şi formeze o idee despre preocupări şi rezultate într-un domeniu de actualitate al chimiei organometalice.

I. HAIDUC

STANDARDE DE STAT

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—31 MARTIE 1981

Indice	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuieşte STAS
L 48	11034—81	Echipament de protecţie. Cizme de cauciuc rezistente la grăsimi	81—05—01	11034—78
L 73	6651—81	Adezivi pentru industria încălţămintei. Determinarea capacităţii de lipire	81—10—014	6651—67

STANDARDE DE STAT ANALIZATE ÎN PERIOADA 01—31 MARTIE 1981

Indice alfa-numeric	STAS	Determinarea standardului de stat şi decizia
L 11	2031—77	Oxigen tehnic gazos şi lichid. Reconfirmat. Decizia 131/1981—03—21
L 17	7948/6—75	Pigmenţi anorganici. Determinarea culorii prin comparare cu mostra etalon de culoare. Reconfirmat. Decizia 131/1981—03—21
L 23	7279—75	Cerneluri poligrafice. Determinarea timpului de uscare. Reconfirmat. Decizia 131/1981—03—21
L 23	10053—75	Lacuri şi vopsele. Determinarea conţinutului de substanţe volatile şi nevolatile. Reconfirmat. Decizia 131/1981—03—21.

STANDARDE DE STAT MODIFICATE ÎN PERIOADA 01—31 MARTIE 1981

Indice alfa-numeric	STAS	Determinarea standardului de stat şi modificarea
L 17	7948/8 Å69	*Pigmenţi anorganici. Determinarea* p*H-ului suspensiei apoase.* Se modifică pct. 2 al 3 în scopul introducerii unor precizări care să asigure reproductibilitatea rezultatelor astfel: „Se determină apoi *p*H-ul, cu *p*H-metrul la temperatura de 20°C. introducînd electrozii în partea superioară a suspensiei fără a agita"

STANDARDE DE STAT ANULATE ÎN PERIOADA 01—31 MARTIE 1981

Indice alfa-numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Durata anulării	Motivul anulării
L 42	6613—62	Adezivi pentru industria încălţămintei. Determinarea stabilităţii	21—03—81	Se anulează întrucît metoda de determinare nu dă indicaţii asupra stabilităţii caracteristicilor fizice şi mecanice ale adezivului în timp şi nu există nici standarde străine similare
L 51	7506—66	Materiale plastice. Determinarea coeficientului de dilatare liniară	1981—03—21	Metodă indicată nu este practicată în prezent din lipsă de aparatură, factorii interesaţi propun anularea STAS 7506—66

Revista „Standardizarea română" 34, nr. 6, 1981.

noutăți pe meridiane

• tehnico-științifice

Progrese în tehnologia de fabricație a îngrășămintelor fosfatice

Cu prilejul unui simpozion care a avut loc la sfîrșitul anului 1980, Compania nord-americană de stat, Tennessee Valley Authority, a prezentat noile îmbunătățiri aduse în tehnologia de fabricație a îngrășămintelor fosfatice. Dintre acestea, se menționează:

— Un nou procedeu pentru precipitarea impurităților din fosfatul diamoniacal

Ca urmare a extinderii exploatării rocilor fosfatice bogate în impurități, concentrația în impurități a acidului fosforic obținut pe cale umedă a crescut în ultimii ani. Principalele impurități sînt ionii de calciu, aluminiu, fier și magneziu sub formă de sulfați, fluoruri și fluosilicați. Cînd acidul fosforic rezultat din astfel de roci este amonizat pentru obținerea fosfatului de amoniu, impuritățile menționate formează complecși fosfatici sau fluorofosfatici care sînt insolubili în apă și unii chiar în soluția-tampon de citrat. Din această cauză față de fosfatul diamoniacal pur, a cărui concentrație este 21—53—0, fosfatul diamoniacal comercial atinge o concentrație de numai 18—46—0, corespunzătoare unei purități de circa 85%. Compania TVA a determinat caracterul și efectele individuale ale principalelor impurități existente în fosfatul diamoniacal comercial, ajungînd la următoarele concluzii:

— conținutul în P_2O_5 insolubil în citrat crește prin prelungirea duratei de retenție a masei de reacție în preneutralizator;

— conținutul în P_2O_5 insolubil în citrat poate fi redus prin folosirea unor roci fosfatice cu un conținut ridicat de fluoruri.

Aceste constatări au dus la concluzia practică că obținerea unui fosfat diamoniacal cu impurități reduse se poate obține prin reducerea timpului de reținere a masei de reacție în procesul de neutralizare și printr-o filtrare mai eficientă a acidului fosforic pentru eliminarea cît mai completă a sulfatului de calciu, aceasta din urmă compensînd efectul de diluție provocat de fluor.

Gradul de amonizare al acidului fosforic se îmbunătățește prin eliminarea șlamului din acid prin decantare și prin adăugarea unor mici cantități de săruri de potasiu (pentru accelerarea precipitării fierului și aluminiului) și de acid fluosilicic (pentru accelerarea precipitării magneziului).

— imobilizarea impurităților metalice prin calcinarea rocilor fosfatice.

Utilizarea rocilor fosfatice care conțin impurități organice la fabricarea acidului fosforic prin procedeul umed întîmpină dificultăți mari datorită atît spumei care se degajă în timpul reacției ca urmare a degajării de impurități gazoase din masa de reacție, cît și dificultăților întîmpinate la filtrarea acidului fosforic rezultat.

Înlăturarea acestor dificultăți se realizează prin calcinarea rocilor fosfatice la temperaturi variind între 700 și 800°C. Cu acest prilej substanțele organice se oxidează, iar majoritatea carbonaților existenți se descompun la oxizi. Testele de laborator efectuate cu fosfați calcinați acidulați cu acid clorhidric au dus la concluzia că acidul fosforic obținut din fosfați calcinați au un conținut mai redus de fier, magneziu și aluminiu decît cel rezultat din fosfați necalcinați. Întrucît procesul de calcinare reprezintă de fapt un consum suplimentar de combustibili, (care variază în mod inerent și cu temperatura la care are loc calcinarea) folosirea fosfaților calcinați este rațională numai cînd sporul de preț obținut datorită diferenței de calitate a acidului fosforic, acoperă cheltuielile de calcinare.

— Fabricarea de îngrășăminte lichide

Îngrășămintele lichide prezintă unele avantaje incontestabile în comparație cu cele solide din punctul de vedere al manipulării și al aplicării în sol. În ceea ce privește depozitarea și transportul, costul lor depinde de concentrația în elemente nutritive. De aici necesitatea obținerii unor îngrășăminte lichide cît mai concentrate care să aibă o stabilitate în timpul depozitării în sensul că impuritățile să nu cristalizeze.

Ori, în fabricația fosfatului diamoniacal, folosind acidul fosforic obținut pe cale umedă ca materie primă, o serie de impurități antrenate din roca fosfatică rămîn în produsul finit sub forma unor complecși în soluție suprasaturată, din care aceștia cristalizează lent în timpul depozitării formînd șlamuri care creează mari dificultăți în transportul și răspîndirea pe sol a îngrășămintelor lichide. Pentru evitarea formării acestor șlamuri există trei căi, și anume:

— menținerea impurităților în soluție cu ajutorul unui agent adecvat.

— eliminarea impurităților din acidul fosforic înainte de folosirea lui la fabricarea îngrășămîntului lichid.

— menținerea impurităților precipitate în suspensie.

Polifosfații condensați obținuți prin încălzirea ortofosfaților sînt agenți foarte indicați pentru menținerea impurităților în soluție. Din acest motiv se pot obține îngrășăminte lichide care nu precipită, de tipul 10—23—0 sau 11—37—0, prin amonizarea acidului fosforic obținut pe cale umedă, urmată de dizolvarea topiturii rezultate într-o cantitate corespunzătoare de apă.

Compania TVA a pus la punct în acest scop reactorul de tip conductă care este folosit pe scară industrială în multe instalații. Pe măsura creșterii însă a impurităților în rocile fosfatice folosite ca materii prime, utilizarea acidului fosforic obținut pe cale umedă la fabricarea de îngrășăminte lichide apare tot mai limitată pînă la găsirea unui procedeu ieftin de purificare a acestuia.

— Obținerea de îngrășăminte lichide limpezi de tipul ureei-fosfatului

De cîțiva ani compania TVA cercetează posibilitățile de utilizare a ureei-fosfatului, un aduct cristalin cu o concentrație de 17—44—0, care se obține într-o instalație pilot printr-un procedeu cu două trepte de cristalizare. Din cercetările efectuate rezultă că după amestecarea ureei-fosfatului cu uree, ureea-fosfatul fiind acidă, ea cuplează amoniacul liber produs prin hidroliza ureei în sol, reducîndu-se astfel la minimum pierderile prin volatilizare, precum și riscul distrugerii recoltelor. De asemenea, s-a constatat că ureea-fosfatul este un bun îngrășămînt pentru culturile ce se irigă cu ape mai dure, în care fosfatul de amoniu, singur formează complecși precipitați cu ionii de calciu și magneziu din apă.

Ureea-fosfatul conține de fapt numai 15—20% din impuritățile nedorite ale acidului fosforic folosit (fier, aluminiu, magneziu și fluor) așa încît ea poate fi utilizată la obținerea unor îngrășăminte mai pure decît acidul fosforic utilizat la fabricarea ei.

Compania TVA a pus la punct un nou procedeu pentru obținerea de îngrășăminte lichide limpezi de tipul ureei-polifosfatului de amoniu. Acesta constă din cristalizarea ureei-fosfatului urmată de o piroliză în care ortofosfații trec în pirofosfați. După piroliză, topitura se dizolvă în apă și se amonizează pentru formarea unui îngrășămînt lichid limpede avînd concentrația 15—28—0.

Căldura necesară pirolizei constituie unul dintre punctele nevralgice ale procedeului datorită creșterii prețului combustibililor. În anul 1980, procedeul a fost însă îmbunătățit prin valorificarea căldurii degajate la amonizarea preliminară a ureei-fosfatului.

Cu ajutorul acesteia piroliza poate a condusă pînă la temperatura de 116°C. De la această temperatură și pînă la temperatura de 141°C cît este cea finală necesară pirolizei, se folosesc aburi.

— *Stabilizarea suspensiilor de fosfat de amoniu cu ajutorul acidului fluosilicic.*

Pentru obținerea de îngrășăminte lichide concentrate care să nu precipite în timpul depozitării s-a încercat adăugarea de diferite materiale care să mențină în suspensie pulberile solide fine.

Dacă suspensia este destinată aplicării imediate aceasta poate fi obținută din fosfat monoamoniacal, amoniac și apă prin amestecare simplă pînă la dispersarea totală a fosfatului. Dacă însă este necesară obținerea unor suspensii care să fie stabile o durată mai îndelungată, fosfatului de amoniu de tipul 11—39—0 i se adaugă 0,4% acid fluosilicic. În prezența acestuia, cristalele de fosfat de amoniu își schimbă forma, devenind niște ace foarte fine, a căror depunere poate fi împiedicată prin adaosul unei argile fine în proporție de 1%.

— *Fabricarea suspensiilor de polifosfați de amoniu*

Un important avantaj al îngrășămintelor în suspensie constă în faptul că la obținerea lor nu se recurge la polifosfați. Cu toate acestea, prezența polifosfaților în îngrășămintele în suspensie îmbunătățesc sensibil proprietățile lor la depozitare și transport.

Ca urmare Compania TVA a pus la punct o metodă de amonizare a acidului fosforic obținut pe cale umedă pentru a obține un îngrășămînt în suspensie suficient de stabil pe vreme rece.

Noua metodă constă din preîncălzirea acidului fosforic cu ajutorul căldurii reziduale rezultate la dizolvarea topiturii de fosfat de amoniu în apă și trimiterea lui în stare preîncălzită în reactorul de tip conductă. Produsul rezultat este trimis direct la vasul de dizolvare, unde se formează un îngrășămînt în suspensie de 2%. Conținutul în polifosfat este de circa 25%.

Această suspensie se amestecă apoi cu o suspensie de îngrășăminte azotoase de tipul 31—0—0 cu 1,5% argilă și eventual cu clorură de potasiu, obținîndu-se după dorință următoarele tipuri de îngrășăminte în suspensie: 20—20—0; 18—9—9; 14—14—14; 21—7—7; 10—10—20 și 5—15—30, fără vreun adaos suplimentar de argilă.

Cercetările Companiei TVA au fost axate în continuare și pe ideea obținerii unor îngrășăminte în suspensie care pot fi depozitate pe timp de iarnă, prin adaosul unei soluții de polifosfat de amoniu de tipul 10—34—0 unei suspensii de tipul 13—38—0 pentru a-i coborî acestuia din urmă temperatura de cristalizare. Din cercetările efectuate s-a constatat că prin adaosul de 10—34—0 de 372—558 kg pe tonă de 13—38—0 se ajunge la un conținut de polifosfați de 15—20%, suficient pentru ca îngrășămîntul astfel preparat să fie stabil pînă la temperaturi de —20°C.

De asemenea, s-a constatat că prin adaosul de sulfat de amoniu în proporție de 6,5% îngrășămîntul 13—38—0 în suspensie este stabil pînă la temperaturi de —22°C.

— *Recuperarea uraniului din acidul fosforic cu 40% P_2O_5.*

Procedeele uzuale de recuperare a uraniului din acidul fosforic se aplică la acidul fosforic de 28—32% P_2O_5 rezultat prin procedeul dihidrat și nu se aplică la acidul fosforic mai concentrat rezultat prin procedeul hemihidrat datorită dificultăților întîmpinate cu extracția uraniului, cu privire la stabilitatea solventului.

Din cei trei solvenți folosiți în prezent pe scară industrială la extracția uraniului, solventul OPAP s-a dovedit a fi cel mai adecvat. O soluție de 0,5 M în lampant extrage din acidul fosforic de 40% P_2O_5 peste 99% din uraniul existent în patru trepte de extracție în contracurent la un raport de curgere solvent acid fosforic de 1:1. Temperatura la care are loc extracția este 45°C.

Recuperarea uraniului din solvent se face prin precipitare cu carbonat de amoniu cu formare de carbonat de uranilamoniu care este calcinat.

Cercetările axate pe perfecționarea acestui procedeu continuă în fază de laborator.

Phosph. und Pot. nr. 110, 1980

M.L.

Un nou procedeu de valorificare a gazelor de sondă lichefiate, la olefine

Cantitățile relativ tot mai mari de gaze de sondă lichefiate care se întrevăd a se obține în viitorul apropiat cu toate că volumul extracției de țiței nu se prevede a spori, ridică problema valorificării superioare a acestora.

Una dintre căile de valorificare a acestor gaze constă din supunerea lor unui proces de cracare cu abur, cu obținerea de etilenă, propilenă, metan, hidrogen și unele hidrocarburi superioare.

Selectivitatea acestui procedeu este însă redusă, rezultînd mari cantități de gaze combustibile și de hidrogen. De asemenea, obținerea de etilenă dintr-o fracțiune $C_3—C_4$ saturată este, de asemenea, ineficientă din punct de vedere economic. Fracțiunile $C_3—C_5$ saturate pot fi însă dehidrogenate la monoolefinele corespunzătoare iar acestea la rîndul lor transformate în produse care au devenit tot mai utile ca adjuvanți ai benzinelor, mai ales după interzicerea utilizării tetraetilplumbului. Dintre acestea sînt de menționat metilterțiarbutileterul obținut prin esterificarea izobutilenei cu metanol, alcoolul butilic terțiar obținut prin hidratarea izobutilenei și alcoolul izopropilic obținut prin hidratarea propilenei.

Toate aceste valorificări implică însă obținerea olefinelor corespunzătoare. Pe această linie Compania nord-americană, Air Products and Chemicals, a extins procedeul de dehidrogenare catalitică catofin folosit inițial pentru obținerea normal-butenelor și a butadienei din normal-butan.

În noua variantă care permite obținerea unei game largi de olefine în funcția de materie primă supusă dehidrogenării, procesul decurge în condiții adiabatice într-un multireactor cu catalizatorul în pat fix. În reactor se introduce atît materia primă, cît și cea reciclată preîncălzită la temperatura de reacție care variază în funcție de mărimea hidrocarburii supusă dehidrogenării între 500 și 675°C. Încălzirea materiei prime se realizează parțial prin valorificarea unor călduri reziduale și parțial prin adaosul de combustibil suplimentar. După trecerea prin reactor gazele sînt răcite cu recuperarea căldurii și apoi comprimate la 7—20 at, pentru separarea gazelor condensabile de cele necondensabile. Gazele necondensate sînt supuse unui proces de absorbție prin stripare.

Olefinele sînt condensate în răcitorul montat înaintea absorbției.

În instalația de absorbție sînt recuperate restul de olefine necondensate. Apoi fracțiunea de olefine este supusă unei hidrogenări selective pentru eliminarea diolefinelor sau supuse unei distilări extractive.

Catalizatorul de dehidrogenare este oxidul de crom pe suport de alumină, sub formă de granule cilindrice. Întrucît în timpul procesului de dehidrogenare catalizatorul se cocsează, instalația se echipează cu minimum trei reactoare pentru a funcționa alternativ, unul în procesul de dehidrogenare, unul în regenerare și unul în rezervă. Căldura rezultată la regenerarea catalizatorului prin arderea cocsului este suficientă pentru funcționarea reactorului în procesul de dehidrogenare.

Datorită marii flexibilități a instalației, randamentele de dehidrogenare depind de natura hidrocarburilor saturate supuse prelucrării.

Astfel selectivitatea propilenei pornind de la propan este de 74—86% cea a *n*-butenelor pornind de la butan de 74—84% cea a izobutenelor pornind de la izobutan 78—90%, iar cea a izopentenelor pornind de la izopentan de 67—76%.

Costurile de investiții și de exploatare sînt indicate în tabelul 1 în două variante și anume una în care propanul este dehidrogenat la propilenă de 99,7% și alta în care butanul este dehidrogenat în izobutilenă la o concentrație de 55%.

Tabelul 1

	propan propilenă	*n*-butan izobutilenă
Capacitatea de producție, t/an	300 000	300 000
Volumul investițiilor, mil. dolari		12,5
— instalație de izomerizare, instalația catofin	65,5	40,0
— utilități și anexe	21,5	17,5
	87,0	70,0
Costuri, $/t olefină:		
combustibili, 10 $/mil. kcal.	10,63	28,93
energie electrică, 25 $/MWh	4,54	1,91
apă dedurizată, 0,80 $/m³	0,65	0,52
apă de răcire, 0,05 $/m³	0,67	0,58
chimicale, catalizatori, dobînzi	11,15	12,36
manoperă directă, 10 $/oră	1,46	1,75
chelt. de întreținere, 3% din volumul de investiție	8,70	7,00
supraveghere, 150% din manoperă directă	2,19	2,93
asigurări și taxe, 1% din valoarea investiției	2,90	2,33
amortizări, 11 ani	26,36	21,21
Total costuri de exploatare	69,25	79,22
Materii prime:		
propan 175 $/t	228,73	—
butan 270 $/t		346,68
hidrogen 0,09 $/m³		3,50
subproduse C_5 la 255 $/t		(8,73)
Total costuri	297,98	420,67

Din examinarea acestui tabel în care costurile materiilor prime se evidențiază separat rezultă că în procedeul catofin ponderea cea mai mare în costuri o au materiile prime, respectiv hidrocarburile (circa 80% în cazul propilenei și 87% în cazul izobutilenei).

Cu toate acestea procedeul catofin apare avantajos chiar și la fabricarea unor adjuvanți ai benzinei cum sînt alchilații izobutilenei sau metilterțiarbutileterul, așa cum rezultă din tabelul 2 în care produsele rezultate prin procedeul catofin de dehidrogenare apar ca produse intermediare.

Costurile rezultate sînt sub prețurile curente ale acestor produse pe piața nord-americană de unde au fost folosite și prețurile pentru materii prime și utilități, precum și cele care au avut la dimensionarea volumului de investiții.

Hydroc. Proc. 12. 1980

M. L.

Recuperarea eficientă a sulfului din cărbuni

Amplul proces de trecere de la hidrocarburi la cărbuni atît în sectorul energetic, cît și în sectorul chimic imprimă problemei noxelor degajate și în special desulfurării gazelor de ardere dimensiuni noi. Primele procedee de desulfurare a gazelor s-au orientat pe linia recuperării sulfului fie sub formă de sulf elementar fie sub formă de acid sulfuric dar studiile mai recente au dus la concluzia că sulful poate fi recuperat în condiții economice și prin intermediul sulfatului de calciu. În instalațiile de gazificare a cărbunilor sulful provine din două surse și anume din gazificarea cărbunilor în reactoare și din gazele de combustie provenite prin arderea cărbunilor în cazanul de aburi. Din ambele surse sulful poate fi recuperat prin spălarea gazelor cu soluții de oxid sau suspensii de carbonat de calciu în apă. Gazele astfel purificate corespund normelor Agenției pentru protecția mediului înconjurător din S.U.A. (EPA) în ceea ce privește conținutul noxelor.

Din procesul de gazificare sulful, sub formă de hidrogen sulfurat se extrage prin absorbție cu metanol care apoi este supus desorbției prin procedeul Rectisol. Hidrogenul sulfurat este oxidat prin ardere la bioxid de sulf, cu recuperarea căldurii. Acesta, ca și bioxidul de sulf provenit din arderea directă a cărbunilor este reținut într-un scruber prin spălări în contra-curent cu o suspensie de carbonat de calciu, cu formare de sulfat de calciu. Gazele astfel epurate nu conțin mai mult de 70 p.p.m. bioxid de sulf. Prin desulfurarea cu carbonat de calciu gradul de recuperare al sulfului atinge 98%.

Sulfatul de calciu rezultat este centrifugat pentru reducerea umidității la numai 3,5% și apoi depozitat în haldă.

Autorii procedeului susțin că în cazul unor centrale de lignit desulfurarea gazelor cu ajutorul carbonatului de calciu

Tabelul 2

Produse finite Produs intermediar	alchilați *n*-butilenă	metilterțiar-butileter izobutilenă
Cantitatea de intermediar, t/an	158 000	300 000
Cantitatea de produse finite	316 000	482 000
Valoarea investiției, mil. dolari		
— instalația de izomerizare	5,0	12,5
— instalația catofin	35,0	40,00
— instalația de alchilare	10,0	—
— instalația de MTBE	—	8,0
— utilități	17,0	20,5
Total investiție, mil. dolari	67,0	81,0
Costuri, $/t. produs finit		
combustibil, 10 $/mil. kcal	29,82	20,93
energie electrică, 25 $/MWh	2,34	1,62
apă dedurizată, 0,8 $/m³	0,33	0,37
apă de răcire, 0,05 $/m³	0,61	0,24
chimicale, catalizatori, dobînzi,	16,73	8,37
manoperă directă, 10 $/oră	2,77	1,45
chelt. de întreținere, 3% din valoarea investiției	6,38	5,04
supraveghere, 150% din manopera directă	4,16	2,18
asigurări și taxe, 1% din val. investiției	2,15	1,68
amortizări, 11 ani	19,28	15,28
Total costuri de exploatare	84,55	57,16
Materii prime:		
n-butan 270 $/t	329,13	215,78
hidrogen 0,09 $/m³	1,55	2,18
metanol 235 $/t	—	88,21
subproduse C_5 255 $/t	(7,38)	(5,43)
Total costuri $/t	407,85	357,90

apare mai avantajoasă deși sulfatul de calciu rezultat nu se valorifică, decît dacă desulfurarea are loc cu valorificarea sulfului sub formă de acid sulfuric datorită faptului că investițiile în primul caz sînt mult mai mici.

Oricum, aceste procese de desulfurare sînt prevăzute în primul rînd pentru reducerea poluării mediului înconjurător și nu și pentru valorificarea sulfului, sulfatul de calciu rezultat, blocînd de-a lungul anilor suprafețe relativ mari de teren.

În cazul folosirii lignitului de carieră în termocentrale este posibilă astuparea carierelor epuizate cu sulfatul de calciu rezultat din epurarea gazelor de ardere, în măsura în care distanța dintre cariere și termocentrală nu face oneros transportul sulfatului de calciu.

Însuși faptul că în momentul de față se propun variante tehnologice cu sau fără valorificarea sulfului rezultat din gazele de ardere duce la concluzia că problema valorificării eficiente a sulfului din cărbuni nu și-a găsit încă o soluție pe deplin satisfăcătoare. În măsura în care prețul sulfului se va menține la nivelul actual și omenirea va recurge la exploatarea unor cărbuni cu un conținut relativ ridicat de sulf în scopuri energetice, problema recuperării eficiente a sulfului din cărbune se va pune și mai acut, și își va găsi desigur o rezolvare.

M.L,

Hydroc Proc. 12/1980

Utilizarea gazelor de sinteză la fabricarea olefinelor

Datorită creșterii rapide a prețului hidrocarburilor, cercetările s-au orientat în ultimul timp pe utilizarea gazelor de sinteză la obținerea olefinelor folosind un catalizator Fischer-Tropsch modificat. Pe această linie compania Dow Chemicals a pus la punct un nou catalizator pe bază de molibden pentru obținerea olefinelor din gazul de sinteză.

Cercetările efectuate cu catalizatorii pe bază de fier cu un adaos de săruri alcaline duc la o sinteză de olefine cu o distribuție superioară a acestora decît fără adaosul de săruri alcaline.

Catalizatorii pe bază de molibden, cunoscuți de multă vreme nu au fost folosiți pe scară largă datorită atît unei activități moderate, cît și unei selectivități reduse. Dacă însă catalizatorilor pe bază de molibden pe suport li se adaugă ca promotori mici cantități de metale alcaline atît activitatea, cît și selectivitatea se îmbunătățesc simțitor obținîndu-se un randament total în fracțiune C_2-C_5 de 75% principalele produse rezultate fiind etilena, cu un randament de 33% și propilena cu un randament de 27%. Din proces rezultă, de asemenea cu, randamente mari etanul și propanul care pot fi, de asemenea, cracate la etilenă în condiții eficiente.

Un principal avantaj al molibdenului drept catalizator este marea rezistență a acestuia la sulf, molibdenul și wolframul fiind singurele metale care sînt active din punct de vedere catalitic, sub formă de sulfuri. Cum cărbunii în general conțin sulf, folosirea unui catalizator rezistent la sulf prezintă mult interes. În Africa de Sud, unde se află în funcțiune o instalație pentru valorificarea gazului de sinteză pe scară industrială printr-o instalație Sasol sulful din gazele de sinteză este redus de la 500—1000 p.p.m. la 0,02 p.p.m. prin spălarea gazelor cu metanol la —58°C. Folosirea catalizatorilor de nichel limitează folosirea gazelor la un conținut în hidrogen sulfurat de sub 0,4 p.p.m.

Un alt avantaj al catalizatorului de molibden constă în faptul că avînd o activitate mai redusă în comparație de exemplu cu fierul, permite ridicarea temperaturii din reactor la 350—400°C (față de 250—300°C la fier) fapt care în cazul reacțiilor puternic exoterme constituie un avantaj din punctul de vedere al controlului temperaturii.

Experimentările companiei Dow Chemicals cu noul catalizator au avut loc într-un reactor cu fascicul tubular avînd diametrul țevilor fasciculului de 12,5 mm. Gazul de sinteză, înainte de a fi introdus în spațiul tubular umplut cu catalizator a fost purificat de carbonilul de fier prin trecerea printr-un strat de cărbune activ. Gazul de sinteză este introdus în reactor la presiunea de 70 at.

Catalizatorul a fost preparat prin impregnarea unui suport poros cu săruri de molibden și săruri alcaline. Influența conținutului în săruri alcaline exprimate în echivalent K_2O asupra randamentului în hidrocarburi este următoarea:

Produse rezultate	0% K_2O	2% K_2O	4% K_2O
C_1	70,6	53,8	37,5
C_2	22,4	28,1	30,8
C_3	6,2	13,3	21,2
C_4	0,8	3,6	7,3
C_5	—	1,2	2,2

Din examinarea acestor date rezultă posibilitatea obținerii unor compoziții diferite a produselor în funcție de conținutul în metale alcaline a catalizatorului folosit.

Catalizatorul a fost experimentat timp de peste 2 000 de ore de funcționare, în prezența sulfului la o concentrație de 20 p.p.m. hidrogen sulfurat fără să-și piardă activitatea sau selectivitatea. Randamentul în fracțiune C_1-C_5 este de 60—70%.

Se apreciază că prin trecerea acestui procedeu pe o instalație semiindustrială va deveni posibilă, pentru țările lipsite de hidrocarburi, dar care dețin zăcăminte de cărbuni, realizarea de olefine prin cracarea fracțiunilor C_2-C_5 obținute din gazul de sinteză.

Cu 3—4 decenii în urmă cînd țițeiul a înlocuit cărbunele ca bază de materie primă pentru industria de sinteză organică, producția de produse olefinice și derivații acestora a cunoscut o dezvoltare explosivă (poliolefinele, policlorura de vinil, cauciucurile sintetice etc.). În ultimii ani cînd prețul țițeiului a crescut atît de mult încît omenirea a început să se orienteze din nou spre chimizarea cărbunilor, nu numai în scopuri energetice ci și pentru înlocuirea actualelor produse petrochimice, prima reținere care a apărut a fost lipsa unor tehnologii pentru fabricarea de olefine pornind de la cărbuni. De aceea, procedeul Dow Chemicals descris apare ca un început care confirmă posibilitățile pe care le oferă chimia modernă în amplul proces de substituire a unor materii prime deficitare cu altele care se găsesc din abundență în natură și trebuie considerat doar ca un început pentru viitoarea industrie carbochimică.

M.L.

Hydroc. Proc. 1/1981

O nouă generație de procedee de gazificare a cărbunilor

În prezent omenirea dispune de o serie de procedee de gazificare a cărbunilor experimentate industrial ca procedeul Lurgi, procedeul Krupp-Koppers sau procedeul Winkler.

Acestea sînt considerate de specialiști ca procedee de primă generație și se apreciază că pe baza cercetărilor ce s-au desfășurat în ultimii ani vor apare procedee de gazificare noi, de a doua generație care să prezinte următoarele avantaje:

— creșterea temperaturii de gazificare la peste 1200°C;

— posibilitatea gazificării cărbunilor cu un conținut ridicat de carbon;

— reducerea costurilor de purificare și de prevenire a poluării mediului înconjurător;

— simplificarea sistemelor de manipulare a cărbunilor și a cenușii;

— asigurarea gazificării cărbunilor la presiuni de 20—80 at. pentru reducerea costurilor privind comprimarea gazelor rezultate;

— folosirea de praf de cărbune pentru gazificare, formă care se pretează mai bine la automatizarea manipulării și transportului;

— renunțarea la uscarea prealabilă a cărbunelui pentru reducerea umidității. Pentru realizarea acestor deziderate Ministerul Cercetării și Tehnologiei din R. F. Germania subvenționează de circa cinci ani patru programe deosebite de cercetare pentru elaborarea unor tehnologii de gazificare de a doua generație.

Aceste programe sînt în curs de desfășurare după cum urmează:

— Compania Rheinbraun experimentează din anul 1978 procedeul Winkler de gazificare la temperaturi ridicate, sub presiune a lignitului;

— companiile Ruhrchemie și Ruhrkohle experimentează împreună un procedeu de gazificare a pulberilor de cărbune bituminos pus la punct de compania Texaco într-o instalație pilot ce prelucrează 6 t cărbuni/oră;

— companiile Saarberg și Dr. C. Otto experimentează împreună gazificarea cărbunilor bituminoși la presiuni ridicate pe baza procedeului Rummel-Otto, într-o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 11 t cărbuni/oră;

— Companiile Shell și Koppers experimentează împreună procedeul Koppers-Totzek de gazificare la presiuni ridicate a cărbunilor bituminoși într-o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 6 t/h cărbuni.

Procedeul Texaco de gazificare a cărbunilor bituminoși constituie o adaptare a vechiului procedeu pus la punct de aceeași companie pentru obținerea gazului de sinteză prin oxidarea parțială a fracțiunilor petroliere grele. În urma acestei adaptări noua tehnologie, considerată a fi o gazificare de generația a doua, cărbunele este depozitat fie în vrac fie sub formă de șlam cu apă. Din depozitul de cărbuni, acesta este trimis la instalația de măcinare unde măcinarea are loc în amestec cu apa și cu adaos de aditivi. Amestecul omogen de șlam este depozitat într-un vas de unde este pompat în reactorul de gazificare sub presiune. Pentru acoperirea necesarului de căldură consumat la formarea gazului de sinteză, în reactor se introduce și oxigen care arde parțial cărbunele (gazificare autotermă). Gazele rezultate din reactorul de gazificare sînt trecute printr-un vas separator unde are loc separarea majorității pulberilor solide și a fracțiunilor lichide condensate, sub forma unui șlam. Acesta este granulat în apă, cu recuperarea căldurii conținute. Gazul de sinteză este răcit într-un sistem de răcitoare în două trepte cu recuperarea căldurii. După răcire gazele sînt spălate cu apă într-un scruber pentru reținerea pulberilor. Apa de spălare, după decantare poate fi reciclată pentru prepararea șlamului de cărbune.

Presiunea de gazificare a reactorului în regim a fost de pînă la 40 at. Temperatura de gazificare de aproximativ 1 500°C iar din 6 t/h de cărbune bituminos rezultă circa 10 000 m³/h gaz de sinteză purificat. Cele mai dificile probleme, care se apreciază că au fost rezolvate, sînt cele legate de folosirea unor materiale adecvate pentru măcinarea umedă a cărbunelui, pentru pompele de șlam și pentru căptușirea reactorului de gazificare întrucît în afara problemelor de coroziune ce apar în procesele de gazificare, în cazul de față au apărut și probleme de eroziune. În general s-au folosit, se afirmă, cu rezultate foarte bune căptușiri ceramice de o compoziție specială, chiar și la ventile.

În instalația-pilot menționată s-au experimentat patru sorturi diferite de cărbuni cu compoziția din tabelul 1:

În ceea ce privește captușala reactorului trebuie subliniat faptul că atmosfera din reactor, precum și șlamul lichid format în

Tabelul 1

Compoziția, % substanță uscată	Cărbune bituminos cu puține substanțe volatile	Cărbune bituminos cu multe substanțe volatile	Cărbune bituminos	Șlam de cărbune
Carbon	85,4	80,8	81,9	60
Hidrogen	4,0	5,0	4,7	3,8
Azot	1,6	1,5	1,5	1,1
Sulfat	0,8	1,1	1,1	1,4
Oxigen	2,6	5,1	4,0	5,8
Cenușă	5,6	6,5	6,8	27,9
Substanțe volatile	16,0	32,1	21,7	24,2
Umiditate	8	8	8	40—55
Granulație	sub 10 mm	8% peste 10 mm	sub 10 mm	7—35% sub 315 mm

Tabelul 2

Temperatura de gazificare	pînă la 1500°C
Presiunea	40 at
Debit de cărbune	6 t/h
Cantitatea de gaze rezultate	10000 m³/h
Concentrația suspensiei	55—60%
Mărimea particulelor în suspensie	sub 90 μ
Compoziția gazelor rezultate % vol.	
— oxid de carbon	45—55
— hidrogen	30—40
— bioxid de carbon	15—20
— metan	1
Gradul de conversie al carbonului	95%
Randamentul de gazificare	70%

Tabelul 3

*p*H	70
Duritate	5
Reziduu la evaporare	600 mg/l
Sulf total	90 mg/l
Clor	500 mg/l
Amoniac	400 mg/l
Ion cianic	5 mg/l
COD	60 mg O_2/l
Consum de $KMnO_4$	90 mg/l
Arsen	0,1 mg/l
Cadmiu	sub 0,002 mg/l
Nichel	0,2 mg/l
Fosfor	0,03 mg/l

În perspectivă se prevede determinarea parametrilor de gazificare pentru cărbuni de proveniență diferită din S.U.A., Australia și Brazilia.

Instalația pilot a funcționat circa 6 500 ore prelucrînd aproximativ 36 000 t cărbuni. Pe întreaga perioadă de exploatare au fost experimentate mai multe tipuri de mori pînă s-a pus la punct un tip de moară care asigură o finețe mare de măcinare, o flexibilitate satisfăcătoare și o siguranță mare în exploatare datorită faptului că nu se blochează la apariția unor impurități dure în cărbune.

procesul de gazificare sînt foarte reactive la temperatura de lucru și totodată abrazive. Pentru soluționarea acestei probleme s-au făcut numeroase experimentări pe zone de reactor, care au permis găsirea unor materiale refractare, care chiar în condițiile severe de exploatare a reactorului de gazificare din stația pilot s-au dovedit a avea o perioadă de utilizare de cîteva mii de ore. Chiar și măsurarea temperaturii de lucru din reactor a constituit o problemă de cercetare întrucît termocuplele pe bază de platin-rodiu se degradau sub acțiunea hidrogenului.

Autorii procedeului susțin că și această problemă a fost rezolvată.
Pe baza rezultatelor obținute pînă la sfîrșitul anului 1980 parametrii optimi ce pot fi luați în proiectare sînt redați în tabelul 2.
În ceea ce privește compoziția apelor reziduale rezultate de la o instalație de gazificare a cărbunilor prin procedeul descris, aceasta este redată în tabelul 3.
În perspectivă cercetările se continuă axate pe următoarele obiective:

— experimentarea unor reactoare alternative care să permită în funcție de parametrii aleși obținerea în proporții diferite a unor componenți chimici valoroși;

— îmbunătățirea în continuare a randamentelor termice prin optimizarea proceselor de transfer de căldură;

— adaptarea procedeului la gazificarea unor deșeuri de cărbuni sau a unor materiale organice de diferite origini;

— înlocuirea suspensiei apoase cu alte fluide organice în vederea valorificării de reziduuri organice naturale sau din industria chimică;

— îmbunătățirea în continuare a calității apelor reziduale;

— o îmbunătățire a duratei de funcționare a utilajelor și în mod deosebit a căptușelilor.

Aceste cercetări se fac în paralel cu o instalație de gazificare cu o capacitate de producție de 80 000 m³/h ce s-a construit în anul trecut, și la care după punerea în funcțiune a atins parametrii enunțați.

Hydroc. Proc. 1/1981.

M.L.

Prepararea etilenei din etanol

Societatea Salgema Industrias Quimica va produce etilena utilizînd un procedeu nou care se bazează pe deshidratarea adiabatică. Avantajele noului procedeu constau în simplitatea de lucru și în costul de 20 ori mai ieftin al reactoarelor față de cele utilizate în procedeele convenționale. De asemenea prin procedeul adiabatic se reduce posibilitatea formării cocsului. Deoarece noul procedeu utilizează abur, aceasta permite un control mai bun al reacției, prevenind formarea cocsului și astfel se reduc întreruperile pentru curățare la mai puțin de una la șase luni, în comparație cu una în fiecare lună în procedeul izotermic.
În noul procedeu, etanolul este pompat din rezervoarele de depozitare, prin schimbătoare de căldură, într-un vas unde o parte este vaporizată de efluentul din reactor și restul prin condensarea aburului. Apoi vaporii de etanol intră într-un supraîncălzitor unde este recuperată căldura de la efluenții din reactor. Se adaugă apoi abur la alcool și amestecul de vapori s-a încălzit la temperatură înaltă într-un cuptor înainte de a trece printr-un reactor unde temperatura este redusă imediat ce are loc reacția. După trecerea prin schimbătoare de căldură și un turn de condensare care îndepărtează aburul, etilena este uscată și apoi comprimată și purificată. Prin acest procedeu se obține etilenă foarte pură de 99,9%.

European Chemical News, nr. 972, 1981, p. 21

L.B.

Schimbător de căldură cu protecție anodică pentru răcirea acidului sulfuric concentrat

Specialiștii de la „Școala de mine și metalurgie" din Cracovia împreună cu „Biroul de studii Biprokwas" din Gliwice au pus la punct un nou tip de schimbătoare de căldură tubulare, cu protecție catodică, destinate răcirii acidului sulfuric concentrat cald. Aceste schimbătoare sînt din fier slab aliat și au o durată de funcționare mare, deoarece viteza de coroziune a lor este de cîteva zeci de ori mai mică decît a schimbătoarelor convenționale. Ele se disting printre altele prin viteza de curgere a acidului sulfuric care este constantă de 0,5—1 m/s.
De-a lungul axe ilongitudinale a schimbătorului sînt doi catozi izolați electric de anod. Acesta este format din mantaua schimbătorului, precum și din suprafețele exterioare ale fasciculelor de tuburi, a ecranelor și bazei sitelor. Suprafața exterioară a mantalei are electrozi de referință izolați de anod, care servesc la măsurarea potențialului de pasivare. Raportul dintre suprafața catozilor și cea a anodului este menținut în limitele de 0,014—0,030.
Catozii sînt alimentați cu curent continuu prin cele două extremități ceea ce antrenează, aproape imediat, pasivarea suprafețelor anodice protejate astfel contra distrugerii lor rapide de către acidul sulfuric cald cu care sînt permanent în contact.

Information Chimie, hebdo, nr. 626, 1981, p. 17

L.B.

Recuperarea căldurii

Deși instalațiile chimice moderne sînt consumatoare mari de energie, există unele instalații care produc energie, de exemplu, cele în care se fabrică acid sulfuric din sulf elementar. Există diferite forme prin care se poate recupera energia; de preferat este să fie recuperată, cînd este posibil, ca abur la presiune înaltă, care poate fi apoi utilizat pentru punerea în funcțiune a turbinelor. O altă alternativă ar fi să se recupereze energia prin încălzirea apei care este utilizată la încălzirea locuințelor. În ultimul timp Uhde GmbH din Dortmund- R. F. Germania a construit o instalație de fabricare a acidului azotic în Danemarca la Fredericia. Instalația de 1050 t/zi utilizează procesul cu presiune dublă a lui Uhde a cărui caracteristică principală este că e conectat direct cu sistemul de încălzire al orașului Fredericia. Aburul generat de instalație este inițial utilizat pentru funcționarea aparatelor din proces; apoi el este alimentat, la presiune scăzută, în sistemul de încălzire al orașului. Vara, de exemplu cînd nu este necesar pentru acest scop, aburul este utilizat pentru a produce electricitate prin trecerea lui într-un generator care este instalat în același loc cu aparatele din proces.

Nitrogen, nr. 130, mart/apr. 1981, p. 40

L.B.

Modernizarea instalațiilor de clor și sodă caustică

În S.U.A., Societatea IPG Industries a anunțat un program de modernizare a instalației de clor și sodă caustică de la Lake Charles, Louisiana. Aceste modernizări vor duce la o economie însemnată în energia necesară producerii clorului și sodei caustice. Proiectul implică conversia celulelor cu diafragmă într-o tehnologie cu electrolizor bipolar, mult mai eficientă, pusă la punct de PPG. Această conversie va reduce cu aproximativ 25% necesarul de energie pentru a produce 1 000 t/zi clor și 1100 t/zi sodă caustică. Modernizarea, care se referă mai curînd la creșterea eficienței decît a capacității este prevăzută să se termine în anul 1983. În ultimul an PPG a terminat extinderea instalațiilor sale de clor și sodă caustică de la Lake Charles care a mărit capacitatea la peste 3000 t/zi clor și 3300 t/zi sodă caustică.

European Chemical News, mart. nr. 975, 1981, p. 16.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

★

Societatea Condea Chemie din R. F. Germania va construi o nouă instalație de alumină hidratată foarte pură, la Brunsbüttel, care va avea o capacitate de 10 000 t/an. Construcția se va termina peste 2 ani și atunci capacitatea totală de alumină, la Brunsbüttel, va fi de 20 000 t/an.

Denumirea comercială a produselor va fi Pural și Dispural și se vor utiliza drept catalizatori la rafinarea uleiurilor și în special la cele de calitate inferioară. De asemenea, se vor utiliza în diferite procese chimice și în industriile ceramică și optică.

European Chemical News, nr. 972, 1981, p. 28.

L.B.

★

În Mexic, Societatea Kellogg Co., va construi pentru Petroleo Mexicanos (Pemex) două noi instalații de amoniac fiecare cu o capacitate de 1 500 t/zi la Salina Cruz — Oaxaca și la Camargo — Chihuahua. Cheltuielile de investiție pentru aceste instalații vor fi de 185 mil. dolari. Societatea Kellogg a mai construit pentru Pemex cinci instalații de amoniac cu o capacitate totală de 7 000 t/zi la Cosoleacaque aproape de golful Mexic și una de 1 000 t/zi la Salamanca.

European Chemical News, nr. 971, 1981, p. 24

L.B.

★

Societățile Mitsui Toatsu Chemicals (MTC) și Denki Kagaku Kogyo din Japonia vor construi instalații de fabricare a PVC și acid monocloracetic. Instalația de PVC va avea o capacitate de 60 000 t/an și va fi terminată în 1983. Materia primă, clorura de vinil-monomer va fi furnizată de MTC, care a prevăzut să mărească capacitatea de fabricare a monomerului de la 75 000 t/an la 150 000 t/an la fabrica Osaka.

European Chemical News nr. 971, 1981, p. 24

L.B.

★

Societatea franceză Cofez a ales procesul Norsk Hydro de granulare cu taler la temperatura înaltă pentru a moderniza instalația existentă de perlare a azotatului de amoniu. Noua instalație va avea o capacitate de 800 t/zi și va intra în funcțiune în 1982 la complexul de îngrășăminte Cofez de la Pierrefitte-Nestalas din Franța. Contractul cu Cofez reprezintă a cincea instalație de granulare cu taler a lui Norsk Hydro, toate însumînd o capacitate de producție de 860 000 t/an îngrășăminte.

European Chemical News, nr. 971, 1981, p. 24

L.B.

★

S-a anunțat recent construcția unui complex de azot la Powell River în Canada de 670 mil. dolari la care colaborează patru societăți: B. C. Resources Investment Corp., Vancouver, Chieftain Development Co Ltd., Edmonton, Union Oil of California, Los Angeles și Westcoast Transmission Co Ltd. din Vancouver.

Complexul va consta din trei instalații capabile să producă 1 600 t/zi amoniac, 1 600 t/zi uree și 900 t/zi soluții de azot. Majoritatea produselor obținute vor fi exportate în S.U.A.

Nitrogen nr. 130, mart/apr. 1981 p. 12

L.B.

★

Societatea CIL Inc. din Canada își va extinde capacitatea de fabricare a amoniacului la Courtright, Ontario, care își va dubla capacitatea existentă de 296 000 t/an N la sfîrșitul acestui an. Un procedeu nou pus la punct de ICI va fi încorporat în noua instalație, care va fi cu 25% mai eficientă decît instalația existentă. Intrarea în funcțiune a instalației noi este proiectată pentru 1981/1985.

Produsele obținute vor fi utilizate în Canada, precum și exportate în statele din nord-estul S.U.A.

Nitrogen nr. 130, mart. apr. 1981, p. 12.

L.B.

★

În Brazilia, societatea Sotave Amazonia Quimica e Mineral SA a planificat construirea a trei instalații de îngrășăminte care vor fi executate de Tecnicas Reunidas la Caratatena în apropiere de Belem. Se vor construi, de asemenea, instalații de depozitare și manipulare a materiilor prime și produselor finite.

Instalația de N.P.K. de 300 000 t/an (care include fosfați mono și diamoniacali) va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an, instalațiile de superfosfat triplu și superfosfat simplu de 300 000 t/an vor intra în funcțiune în anul 1982, iar instalația de granulare a potasei de 200 000 t/an va fi terminată în anul 1983.

Nitrogen nr. 130, mart. apr. 1981, p.13

L.B.

★

Cel mai mare complex de îngrășăminte din provincia Zhejiang — din R. P. China este în construcție la rafinăria Zhejiang. În instalația de amoniac de 247 000 t/an N se va utiliza ca materie primă antracitul și va fi încorporat un proces care implică tehnologii la presiune înaltă și refrigerare înaintată. De asemenea, se va construi o instalație de uree la 239 000 t/an N. Proiectul a început în iulie 1980 și este prevăzut să se termine în 1982.

Nitrogen, nr. 130, mart/apr. 1981, p. 15

L.B.

★

Societatea Toray Industrie din Japonia, cea mai mare producătoare de fibre carbon, a planificat triplarea producției pînă în 1982, ajungînd la 1 200 t/an. Societatea anticipează că începînd din 1985 va crește cererea pentru aceste produse care au calitatea de a avea o greutate mică în comparație cu aluminiul și o rezistență mai mare decît a oțelului. Ele sînt utilizate în industria aerospațială, în industria de automobile etc.

European Chemical News, nr. 75, mart. 1981, p. 26

L.B.

★

Argentina va dezvolta în următorii ani industria petrochimică. Societatea Petroquimica Cuyo va construi prima instalație argentiniană de polipropilenă de 40 000—50 000 t/an, care va costa 69 mil. dolari și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1983. De asemenea, va construi o instalație de metanol de 60 000 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1985 și va costa 225 mil dolari.

Societatea Petroquimica General Mosconi va construi un complex petrochimic la Enseneda care va costa 145 mil. dolari și va produce 33 000 t/an caprolactamă, 60 000 t/an sulfat de amoniu și 32 000 t/an bioxid de carbon. În fine Inpagio va investi 140 000 mil. dolari într-un complex de îngrășăminte.

Informations Chimie hebdo, nr. 627, apr. 1981, p. 14.

L.B.

* * *

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei de biosinteză în Uniunea Sovietică

Industria de biosinteză a cunoscut un puternic ritm de dezvoltare în ultimii 15 ani, ritmul mediu anual de creștere a producției în ultimul cincinal fiind de 9%.

În prezent, industria de biosinteză produce drojdii furajere, vitamine, aminoacizi, enzime și antibiotice. Tot prin procedee de biosinteză se produc antidăunători, se epurează apele reziduale și se extrag din minereuri metale, ca: cupru, molibden și germaniu. De asemenea, tot cu ajutorul unor procese microbiologice se produc îngrășăminte bacteriene.

În actualul plan cincinal producția de drojdie furajeră, lizină și alte produse de biosinteză va cunoaște o dezvoltare neîntîlnită în nici un alt sector al industriei chimice. În acest scop, se prevede construirea a numeroase întreprinderi noi, cu capacități de producție variind între 50 000 și 300 000 t/an, produse microbiologice, fiecare. La nivelul 1980, producția de drojdie furajeră a Uniunii Sovietice a atins 1 mil. t, ceea ce reprezintă circa 500 000 t proteine. Pînă la nivelul anului 1985, această producție se apreciază că va atinge 11—12 mil. t/an. Numai în anul 1982 se prevede punerea în funcțiune a unor noi capacități de producție de 1,2 mil. t ceea ce va ridica capacitatea totală de producție la 2,3 mil. t/an.

Paralel, se prevede creșterea producției de lizină la 32 000 t/an, iar de antibiotice furajere la 2 000 t/an.

În afara dezvoltării producției de drojdii furajere pe bază de normal parafine se prevede construirea de noi întreprinderi pentru obținerea de drojdii furajere obținute prin hidroliza lemnului și a altor deșeuri vegetale. Pe aceeași linie se prevede fabricarea alcoolului din gaze naturale. Din etanol de sinteză se prevede construirea la Ufa a unei instalații pentru fabricarea proteinelor, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, iar în perspectivă a unor fabrici de proteine din metanol obținut din gaze naturale.

Produsele microbiologice oferă, pe baza unei ample activități de cercetare realizată în Uniunea Sovietică, un vast cîmp de aplicații în diferite ramuri industriale. Astfel, prin prelucrarea microbiologică a lemnului și a deșeurilor vegetale se obțin furfurolul și derivații acestuia, produse larg utilizate în metalurgie, industria petrochimică și construcția de mașini.

Din lignină, prin procedee enzimatice realizate cu ajutorul unor drojdii, se prevede obținerea unor mari cantități de proteine.

Drojdiile vor fi folosite ca un foarte eficient agent de extracție a metalelor neferoase din minereuri prin solubilizarea lor și extracția din zăcămînt sub formă de soluții.

Pe baza rezultatelor obținute și a amplului program de cercetare ce se prevede a se realiza în cursul actualului cincinal experții sovietici apreciază că metodele microbiologice vor servi la fabricarea unor parfumuri, în industria de medicamente, precum și în alte procese de sinteză, care, în prezent, se realizează pe cale chimică, cu consumuri de energie mai mari.

M.L.

Dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot în R.S.F. Iugoslavia

În anii care urmează, producția de îngrășăminte cu azot se va dubla prin dezvoltarea de noi capacități. Astfel, anul viitor pe platforma de la Pancevo va fi pusă în funcțiune o instalație de amoniac de 280 000 t/an, pe bază de gaze naturale obținute prin Ungaria, din Uniunea Sovietică. Paralel cu aceasta tot în 1982, pe aceeași platformă, va fi pusă în funcțiune și o instalație de uree, cu o capacitate de producție de 228 000 t/an N. Pe baza unui alt proiect se prevede reconstruirea instalației existente de uree cu o capacitate de producție de 42 000 t/an, pînă în anul 1983.

La Kutina, în Croația, se construiește o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 369 000 t/an N, în cadrul complexului petrochimic Ina.

Pe aceeași platformă se construiesc, de asemenea, următoarele instalații pentru valorificarea amoniacului: o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 165 000 t/an N, o instalație de îngrășăminte complexe, cu o capacitate de producție de 495 000 t/an, și o instalație de uree, cu o capacitate de producție de 227 000 t/an N. Azotatul de amoniu ce se va realiza pe această platformă va fi parțial utilizat cu îngrășămînt și, parțial, utilizat în industria explozibililor minieri. Instalațiile de azotat de amoniu și de îngrășăminte complexe sînt construite în colaborare cu compania Davy-Mc Kee pe baza unui credit garantat de guvernul britanic, în valoare de 31 mil. lire sterline.

Pe platforma Subotica, care deține o bogată experiență în fabricarea de îngrășăminte fosfatice, se construiesc noi instalații de nitrofosfați și de azotat de amoniu. Noua instalație de azotat de amoniu, care va fi pusă în funcțiune în anul viitor, va dispune de o capacitate de producție de 342 000 t/an. Azotatul de amoniu va fi realizat pe baza unei tehnologii a firmei Krebs. Amoniacul necesar va fi importat din Ungaria, iar pentru depozitarea acestuia pe platforma de la Subotica se va construi un rezervor-tampon cu o capacitate de depozitare de 10 000 t. Pentru realizarea azotatului de amoniu pe aceeași platformă se construiește și o instalație de acid azotic de 210 000 t/an.

La Gorazde se construiește o altă instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 16 000 t/an N, ce va fi pusă în funcțiune pînă la sfîrșitul acestui an.

La Sabac se prevede construirea unei instalații de îngrășăminte complexe cu o capacitate de producție de 264 000 t/an pe baza tehnologiei Fisons.

La nivelul anului 1979, producția totală de îngrășăminte cu azot a Iugoslaviei a atins 400 800 t N, din care 215 800 t N s-au realizat sub formă de azotat de calciu și amoniu, 88 600 t N sub formă de îngrășăminte complexe, 83 000 t N sub formă de uree, 2 600 t N sub formă de sulfat de amoniu 2 400 t N sub formă de azotat de amoniu, 6 700 t N sub formă de fosfat monoamonic și 1 700 t N sub formă de soluții amoniacale.

Producția de îngrășăminte cu azot a Iugoslaviei nu a acoperit necesarul intern, situație datorită căreia în anul 1979 s-a recurs la un import de îngrășăminte reprezentînd 40 000 t N. Cele două noi instalații de amoniac în curs de construcție la Pancevo și Kutina vor spori producția de îngrășăminte cu 649 000 t/an, situație în care necesarul intern va fi pe deplin acoperit, paralel cu creșterea consumului de îngrășăminte la hectar.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Formarea și descompunerea acetilenei în plasma termică. Pe baza exemplului formării și descompunerii C_2H_2 în plasma termică de CH_4 se arată modul cum asemenea procese ale chimiei temperaturilor înalte pot fi optimizate în mod fundamental prin calcule cinetice și termodinamice, completate cu cercetări experimentale. Rezultatele trebuie extinse și asupra altor sisteme, pentru a putea aduce o decizie în problema economicității sintezelor plasmochimice.

SPANGENBERG, H. J., Z. Chem., **21**, nr. 5, mai 1981, p. 165—175.

A.W.

Posibilitățile observării proceselor de transport moleculare în zeoliți. După o scurtă prezentare a legăturii dintre difuziunea și autodifuziunea moleculelor în cristale poroase, se tratează posibilitățile experimentale ale observării dependenței în timp a sorbție de materie în zeoliți, respectiv a mobilității moleculelor în aceste corpuri solide. O atenție deosebită se acordă metodelor gradienților de cîmp R.M.N. și de sorbție. Se face o analiză a stadiului actual al cercetării proceselor determinante de viteză în experimentele de sorbție. Se analizează viteza finită a alimentării substanței adsorbite, difuziunea exterioară, difuziunea intercristalină, învingerea unei rezistențe de transport în domeniul interfacial al cristalelor de zeolit, efectele termice și difuziunea intercristalină.

BÜLOW, M., Z. Chem., **21**, nr. 5, mai 1981, p. 175—182.

A.W.

Caracteristicile de absorbant și catalizator ale cărbunilor activați, modificați cu clor și tratați cu Cr^{3+} și Ni^{2+} drept promotori. Pe mostre de cărbuni activați conținînd cantități variabile de clor, s-au depus, prin metoda schimbului ionic, cantități variabile de cationi Cr^{3+} și Ni^{2+}, cu rolul de promotori ai proceselor de absorbție și de cataliză. S-a urmărit efectul tratamentului efectuat asupra desfășurării reacției catalitice de descompunere a apei oxigenate și asupra gradului de absorbție a vaporilor de benzen și metanol. S-a stabilit că activitatea catalitică a cărbunilor activați depinde de gradul de clorurare a acestora, în timp ce caracteristicile de absorbant sînt influențate de prezența promotorilor, Cr și Ni.

SZCZESNY, A., Przem. Chem., **60**, nr. 4, apr. 1981, p. 225—227.

G.G.

Metodă de accelerare a convergenței calculelor Hartree-Fock. În ultimii 10 ani calculele Hartree-Fock au devenit o parte integrantă a teoriei structurii nucleare. Recent unele articole apărute discută diferitele posibilități de accelerare a convergenței acestor calcule. Flocard și colaboratorii au propus folosirea unui cod Hartree-Fock dependent de timp, determinat pe baza unei etape imaginare de timp, care conduce la o convergență rapidă. Autorii au elaborat o tehnică de extrapolare, care asigură convergența calculelor Hartree-Fock statice cu un număr de iterații inferior cu aproximativ un sfert față de cel necesar metodelor obișnuite. Tehnica propusă adaptează o metodă mai veche aplicată inițial la rezolvarea ecuațiilor matricei G a calculelor nucleare.

SPRUNG, D. W. L. și VALLIERES, M., Can. J. Phys., 59, nr. 2, feb. 1981, p. 177—181.

I.B.

Valabilitatea aproximațiilor folosite în calculele ciocnirilor asimetrice cu transfer de sarcină. Sînt examinate unele ipoteze folosite frecvent în teoriile generale ale transferului electronic, arătîndu-se că unele dintre acestea sînt echivalente din punct de vedere analitic. S-a observat că unele aproximații numerice pot conduce la rezultate de o precizie surprinzătoare, datorită faptului că ele au tendința de a produce efecte inverse. De asemenea s-a constatat că folosirea funcțiilor de undă hidrogenoide în teoria lui Rapp și Francis este total neindicată și se generalizează această teorie pe baza unor funcții coulombiene superioare.

HIRD, B. și ALI, S. P., Can. J. Phys., **59**, nr. 4, 1981, p. 576—584.

I.B.

Densitățile și viscozitățile amestecurilor binare de solvenți conținînd N-metil-metan-sulfonamidă cu etanol, piridină și N, N-dimetilacetamidă. Densitățile și viscozitățile acestor amestecuri au fost măsurate într-un domeniu larg de concentrații la temperaturi cuprinse între 303,15 și 333,15°K. S-a constatat că volumul molar de exces, precum și viscozitatea de exces sînt negative pentru toate sistemele analizate. Energia de activare Gibbs de exces a fluxului este negativă în amestecul cu etanol și pozitivă în amestecurile cu piridină și N, N-dimetil-acetamidă. Rezultatele sînt discutate luîndu-se în considerare interacțiunile solut-solvent.

PIKKARAINEN, L., Finn. Chem. Lett., nr. 7—8, 1980, p. 185—187.

I.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Cercetări cu privire la aplicarea unor polimeri poroși din seria cecacrom ca materiale de acumulare în analiza organică de urme. Determinarea prin cromatografia de gaze a unor concentrații de urme ale unor compuși organici volatili în medii gazoase necesită în multe cazuri o prealabilă îmbogățire a componentelor. Drept adsorbanți au fost folosiți, în afară de cărbune grafitizat, o serie de polimeri poroși. Din grupa de polimeri poroși de compoziție copolimeri stiren-divinilbenzen fac parte și produsele cunoscute sub numele de cecacrom (Cekachrom) fabricate de VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Ele se folosesc drept faze staționare în cromatografia de gaze. Parametrul cel mai important pentru îmbogățirea cantitativă a unei componente în concentrație de urme este volumul ei de străpungere deoarece de aici rezultă cantitatea necesară de adsorbant și dimensionarea coloanei de acumulare, sau, la cantitatea dată de adsorbant, volumul maxim de probă. Autorii au cercetat polimerii nepolari cecacrom 2 și 3, precum și produsele polare CE 1 și CE 3. Aceștia au fost cromatografiați la trei temperaturi diferite de coloană. Din volumele de retenție specifică la aceste temperaturi s-au stabilit apoi volumele de retenție la temperatura de îmbogățire și cea de desorbție (20 și 200°C). De la aceste valori au fost calculate, cu ajutorul unor relații simple, volumele de străpungere. Rezultă că cecacrom 2 corespunde cel mai bine cerințelor de material de acumulare pentru îmbogățirea adsorbtivă urmată de desorbție termică. Toți compușii cercetați cu acest adsorbant sînt identificabili în domeniul valorilor lor de concentrație maximă de imisie. Deși energiile de adsorbție ale compușilor sînt mai mici pe CE 1 și cecacrom 3 decît pe cecacrom 2, acești polimeri pot fi folosiți, de asemenea, drept materiale de acumulare de urme. În schimb, CE 3 s-a dovedit necorespunzător avînd un volum de retenție prea mic.

WENNRICH, L., ENGEWALD, W., WELSCH, TH. și WENZEL, B., Chem. Tech. (Leipzig), **33**, nr. 4, apr. 1981, p. 2P3—206.

E.B.

Metoda volumetrică de determinare a raportului sodiu / fosfor în fosfatul trisodic. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a raportului sodiu / fosfor în fosfatul trisodic, bazată pe titrarea fosfatului cu ajutorul unui acid, în prezența unui indicator (verde de bromcrezol), pînă la fosfat monosodic, urmată de titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu, în prezență de timolftaleină. Metoda elaborată este simplă, rapidă (30 minute), reproductibilă și suficient de precisă (eroare relativă pînă la $\pm 1\%$).

KOSTOVA, D., DACEVA, I., IVANOVA, L. și MONEV, G., Him. Ind. (Sofia), nr. 3, mart. 1981, p. 132.

G.G.

Determinarea polarografică a acidului nitrilotriacetic și a acidului etilendiaminotetraacetic în ape. Din considerente de protecție a mediului ambiant de efectele apelor reziduale, în dedurizanți și detergenți, polifosfații se înlocuiesc tot mai mult prin alți complexanți. În acest scop se utilizează mai ales sărurile disodice ale acizilor nitrilotriacetic (NTE) și etilendiaminotetracetic (AeDTE). În articol se descriu metode polarografice specifice, care permit determinarea unor cantități mici din acești complexanți, chiar în apele reziduale. Reactivii folosiți în cazul NTE sînt tamponul de Cd și cationitul Dowex 50 X-8, iar în cazul AeDTE, o

soluţie de azotat de Cu şi tamponul de acetat, alături de etaloanele de NTE, respectiv AeDTE. Potenţialul de semiundă este de circa — 0,85 V, în primul caz, şi de —0,45 V, în cel de-al doilea. Se dau şi condiţiile de lucru.

* * * (Metrohm AG, CH-9100 Herisau), Seifen-Öle-Fette-Wachse, **107**, nr. 8, 14 mai 1981, p. 207.

A. W.

Influenţa efectelor fotografice şi fotometrice asupra evaluării spectrografice, 8. Optimizarea evaluării în metoda analitică spectrografică elaborată pentru scopurile controlului poluării. Se descrie optimizarea evaluării în metoda analitică spectrografică elaborată pentru scopurile controlului poluării. Sînt prezentate rezultatele obţinute în reducerea erorilor la măsurarea densităţii, în mărirea domeniului măsurătorilor de densitate, precum şi în calibrarea emulsiei (inclusiv independenţa evaluării prin transformare 1 de tipul microdensimetrului, cît şi relaţiile fotografice şi fotometrice stabilite pentru liniile spectrale şi fond), utilizîndu-se programe de calculator puse la punct pentru evaluarea spectrografică prin aplicarea metodelor matematice statistice. În modul acesta, menţinîndu-se precizia rezultatelor analitice, a putut fi crescută acurateţea analizei într-un domeniu de concentraţie cu 0,5—1 ordine de mărime mai larg decît prin procedeele convenţionale.

HELTAI, GY., ZIMMER, K. şi FLÓRIÁN, K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **106**, nr. 3, 1981, p. 239—255.

A. W.

Microdeterminarea potenţiometrică a conţinutului de benzalconiu în soluţiile de lentile de contact dure comercializate în Italia. Clorura de benzalconiu (0,02—0,004%) se foloseşte frecvent drept conservant în diferite tipuri de soluţii necesare păstrării corespunzătoare a lentilelor de contact dure, dat fiind că compusul cuaternar de amoniu nu poate fi utilizat cu lentile moi hidrofile, din cauza adsorbţiei mari pe materiale de lentile moi cauzînd efecte citotoxice. În prezentul articol se descrie o metodă utilizînd un electrod de mercur electrodepus pe platină, combinat cu un electrod din sulfat mercuros, pentru determinarea potenţiometrică directă (faţă de tetrafenilborat de sodiu 0,01 m) a clorurii de benzalconiu în nouă tipuri diferite de soluţii de lentile de contact dure, disponibile în Italia. Volumul de probă luată pentru analiză corespundea, conform etichetei de pe produs, la 0,4—1 mg clorură de benzalconiu. Conţinutul de benzalconiu a trei dintre soluţii se situa între limitele acceptabile de 90—110% din cel nominal, cinci soluţii aveau 110—150%, iar o soluţie 78% din conţinutul de benzalconiu afişat pe etichetă. Se mai indică valoarea *p*H-lui, cît şi capacitatea de tamponare a soluţiilor.

PINZAUTI, S., LA PORTA, E. şi CASINI, M., Boll. Chim. Farm., **120**, nr. 1, ian. 1981, p. 43—48.

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetarea reacţiei dintre triclorura de vanadiu şi fosfaţii de sodiu în soluţii apoase. În prezent, fosfaţii de vanadiu se utilizează drept catalizatori, în fabricaţia de sticle speciale, de luminofori, termorezistenţe ş.a. În timp ce fosfaţii vanadiului tetra- şi pentavalent sînt relativ bine studiaţi, în literatură nu se găsesc date despre fosfaţii vanadiului trivalent. Cercetînd reacţia dintre triclorura de vanadiu şi soluţiile de fosfat de sodiu, mono- şi disubstituit, autorii au sintetizat, pentru întîia oară, un amestec de fosfaţi acizi şi neutri ai vanadiului trivalent. Produsele au fost caracterizate chimic şi prin analiză spectrală în infraroşu.

PECIKOVSKI, V. V. şi POLOIKO, V. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **17**, nr. 5, mai 1981, p. 872—875.

G.G.

Studiul extracţiei unor metale cu amestecuri de acizi graşi superiori. S-au cercetat condiţiile de extragere a Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} şi Mn^{2+} cu un amestec de acizi graşi superiori C_{14}—C_{18}, saturaţi şi nesaturaţi, de puritate tehnică. S-au variat: *p*H-ul extractului apos, concentraţia metalului şi a agentului de extracţie. S-a stabilit că, folosind amestecuri de acizi graşi, se pot atinge pentru o serie de metale randamente de extracţie de 95—99%. Au fost stabilite condiţiile de lucru, în vederea aplicării metodei propuse pentru valorificarea unor metale grele din soluţii reziduale industriale.

ANGHELOVA, V., ILCEVA, L. şi MAREVA, S., Him. Ind. (Sofia), nr. 4, apr. 1981, p. 154—157.

G.G.

Prepararea, stabilitatea şi stoichiometria de oxigen în oxizii binari de tip perovskit. Oxizii binari de tip perovskit, cu formula generală ABO_3 (unde A este un element de pămînt rar trivalent, iar B este un ion de metal de tranziţie) sînt sisteme model importante în căutarea corelaţiei dintre proprietăţile chimice ale unui solid şi activitatea sa catalitică. Prezentul studiu este destinat determinării condiţiilor optime ale sintezei $LaFeO_3$ şi $LaNiO_3$ folosind metoda prin explozie, cît şi examinării stabilităţii termice în atmosferă reducătoare şi a stoichiometriei de oxigen în cei doi compuşi menţionaţi şi în $LaCoO_3$. S-a constatat că, în atmosferă reducătoare (10% H_2 + 90% He), oxizii binari prezintă o stabilitate termică mai mare decît oxizii simpli respectivi ai metalelor de tranziţie. Stabilitatea creşte în ordinea următoare: $LaNiO_{2,98} < LaCoO_{3,00} < LaFeO_{3,02}$. Reducerea oxizilor binari are loc prin etape intermediare, în care se formează compuşi cu diferite stoichiometrii de oxigen.

WACHOWSKI, L., ZIELIŃSKI, S. şi BUREWICZ, A., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **106**, nr. 3, 1981, p. 217—225.

A. W.

Chimia, tehnologia şi utilizarea practică a tehneţiului. Existenţa şi unele proprietăţi ale acestui element au fost prevăzute de D. I. Mendeleev încă din 1872, dar abia în 1937, Perrier şi Segrè au descoperit izotopul radioactiv cu viaţă scurtă al tehneţiului în produsele de iradiere a Mo metalic cu nuclee de D. În curînd s-a descoperit şi izotopul cu viaţă lungă, rezultat la scindarea 235 U-lui. În articol se tratează proprietăţile tehneţiului, insistîndu-se asupra stărilor de valenţe a complecşilor formaţi şi a însuşirilor de protecţie anticorosivă. În cadrul metodelor de obţinere a tehneţiului, se prezintă procedee de purificare a acestui element, care rezultă în stare impură din procese radiochimice. Producerea tehneţiului cuprinde trei trepte: îmbogăţirea, purificarea avansată şi separarea sub formă de compuşi şi ca metal. Printre utilizările tehneţiului, autorul a acordat o atenţie deosebită celor catalitice, efectuînd cercetări în două direcţii: activitatea catalizatorilor de tehneţiu separaţi pe suporţi inerţi şi activitatea catalizatorilor modificaţi cu tehneţiu. În vederea determinării proprietăţilor tehneţiului metalic compact, s-a studiat teoretic şi practic depunerea electrochimică a acestui element, după care au fost cercetate caracteristicile fizice, metalurgia şi deformaţia plastică ale metalului compact, obţinut din pulbere. După prezentarea unor cercetări legate de proprietăţile anticorosive ale tehneţiului şi aliajelor sale, articolul acordă o pondere deosebită proprietăţilor de radiaţii ale tehneţiului, investigate prin metode spectrometrice şi radiometrice. Autorul conchide că utilizările tehneţiului au perspective mari în ştiinţă şi tehnică.

SPITZIN, V. I., Z. Chem., **21**, nr. 4, apr. 1981, p. 131—136.

A. W.

Sinteza unor straturi multiple anorganice pentru suporturi cromatografice. Au fost preparate straturi multiple de oxizi metalici pe diferite suporturi cromatografice uzuale, cum ar fi pămîntul diatomeic şi gelul de silice. Grosimile straturilor au fost determinate în cazul fazelor preparate cu crom şi cu fier. Aceste rezultate, precum şi probele cromatografice obţinute pentru oxidul de crom, au dovedit că straturile depuse sînt omogene. S-au obţinut faze identice, dar mai puţin caracterizate cu oxizii de titan şi de aluminiu.

WICKRAMANAYAKE, P. P., CHATT, A. şi AUE, W. A., Can. J. Chem., **59**, nr. 7, 1 apr. 1981, p. 1045—1050.

I. B.

SUBSTANȚE PURE

Creșterea peliculelor de $GaAs_xSb_{1-x}$ pe suport de InAs prin metoda epitaxiei lichide. Au fost obținute pelicule heteroepitaxiale monocristaline de soluție solidă $GaAs_xSb_{1-x}$ pe suport de InAs în atmosferă de hidrogen pur, efectuînd depunerea din sistemul Ga-As-Sb prin metoda răcirii programate, la temperaturi de 770—920°K, cu viteza de (3—10) 10^{-3}K/s Peliculele obținute erau de tip *p*, avînd o concentrație a purtătorilor de sarcini $p = (2-5)\cdot 10^{23}$ m^{-3}, la o mobilitate a golurilor $\mu = (1{,}4-2{,}3)\cdot 10^{-2}$ m^2/V.s, la 300K.

DVOREANKIN, V. F., KOKOVIHIN, S. V., TELEGHIN, A. A. și ORMONT, A. B., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 5, mai 1981, p. 783—785.

G.G.

Neomogenități structurale în peliculele oxidice formate electrochimic pe suprafața arseniurii de galiu. Peliculele oxidice cu o grosime de 4—9 microni se obțin pe suprafața cristalelor de GaAs prin oxidare anodică, la temperatura ambiantă, pe structuri epitaxiale cu o concentrație a purtătorilor de sarcină de (1—2). 10^{18} cm^{-3}. S-a stabilit că în peliculele oxidice apar în mod sistematic micropori, datorită fenomenului de microstrăpungere a peliculei dielectrice oxidice formate, chiar în decursul procesului de creștere a acesteia. Au fost determinate condițiile de pregătire a suprafeței înainte de anodizare, compoziția electrolitului și condițiile de lucru în decursul procesului de oxidare, în vederea reducerii la minimum a apariției neomogenităților în peliculă.

SOROKIN, I. N., NOSIKOV, S. V., GAȚIEV, L. E., KLEBANOVA, N. A. și KANDIDOVA, L. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 5, mai 1981, p. 769—747.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unei serii de noi N^1-[4-(-4-nitrofeniltio)fenil]-N^3-H/alchil/acil/aril)-tiouree și activitatea lor antifungicidă, insecticidă și larvicidă. Derivații de tiouree manifestă un domeniu larg de proprietăți farmacologice, cum sînt activitățile fungicide, insecticide, antimicrobiene, antimalarice, antituberculare și antitiroidiene. Această observație a condus pe autori să prepare un număr de noi derivați de tiouree care să includă sisteme noi cu activitate biologică probabilă. Toți compușii sintetizați au fost testați cu privire la activitățile lor antifungicide, insecticide și larvicide. Toate tioureele sînt derivate din 4-(4-nitrofeniltio)anilină (I). Din (I) și tiocianat de amoniu rezultă tioureea monosubstituită (II), prin a cărei acetilare se obține derivatul acetilat (III). Condensarea lui (I) cu diferiți izotiocianați substituiți cu alchili, acili și arili conduce la tioureele N^1, N^3-disubstituite. Structura compușilor a fost stabilită pe bază de analize elementare și spectre în I.R. Testele cu privire la proprietățile farmacologice au dovedit că majoritatea derivaților tioureei posedă în general activități antifungice, insecticide și larvicide, dar derivații substituiți cu clor sînt cei mai activi din întreaga serie. Acțiunea antifungică cea mai intensă o prezintă N^1-[4-(4-nitrofeniltio)fenil]-N^3-(4-clorfenil)tioureea, iar acțiunile de cel mai bun insecticid și cel mai bun larvicid le prezintă N^1-[4-(4-nitrofeniltio)fenil]-N^3-(clorbenzoil)tioureea.

SHANKAR, V. și PANDEYA, S. N., Arzneim.—Forsch./Drug Res., 31(I), nr. 5, mai 1981, p. 753—756.

E. B.

Benzoxazolon-5-sulfonanilide, 1-(benzoxalon-5′-sulfonil)-benzotriazoli și 4-hidroxi-3, 2′-diaminobenzensulfonanilide cu activitate antivirală. Bazați pe date de literatură cu privire la chimia benzotriazolilor și derivaților lor în special cu privire la prepararea formelor izomere, primii doi din autorii menționați au cercetat într-un studiu anterior, pe cale experimentală, posibilitatea acilării 5-dimetil-sulfonamidobenzotriazolilor și 5-clor-benzotriazolilor folosind drept agenți de acilare anhidrida acetică și clorura de benzoil. Cu scopul extinderii cercetărilor cu privire la structura legată de o posibilă tautomerizare a derivaților N-acilați ai benzotriazolului și derivaților de benzotriazol substituiți în ciclul aromatic, agenții de acilare obișnuiți au fost înlocuiți cu derivați de sulfonil, ceea ce conduce la formarea unei legături mai stabile cu atomul de azot din ciclul triazolic. Ca agenți de acilare au fost folosite benzoxazolonsulfocloruri. Astfel, benzoxazolon-5-(2'-nitro)-sulfonanilide au fost sintetizate prin acilarea o-nitroanilinelor cu benzoxazolon-5-sulfoclorură sau 3-metil-benzoxazolon-5-sulfoclorură. Grupa nitro din acești compuși a fost redusă și aminoderivații rezultați au fost ciclizați conducînd la 1-(benzoxazolon-5'-sulfonil)-benzotriazoli. Prin deciclizarea ciclului oxazolonic din benzoxazolon-5-(2'-amino)-sulfonanilide rezultă 4-hidroxi-3, 2'-diaminobenzensulfonanilide. La compușii sintetizați s-au efectuat teste de efect antiviral in vitro.

NEYKOVA, N., SIMOV, D., GALUNKA, E., VELICHKOVA, E., GALABOV, A. S. și KARPAROV, A., Arzneim.—Forsch./Drug Res., 31(I), nr. 5, mai 1981, p. 747—752.

E.B.

Relațiile de structură și conformație-acțiune ale unor analogi acetilcolinici heterociclici. 12. Sinteza și proprietățile colinerge ale 3-acetoxitiaciclohexani stereoizomeri. În cercetările anterioare ale autorului în cadrul stabilirii relațiilor de structura și conformație-acțiune la analogi ai acetilcolinei heterociclici din seria piperidinei și cea a tiaciclohexanului, schimbul N/S bioizoster, adică schimbul grupei $^+NHCH_3$, respectiv $^+N(CH_3)_2$ prin grupa $^+SCH_3$ s-a dovedit un mijloc valoros pentru a prezice conformația activă pe receptor de muscarină și pentru a evalua bariera de energie care trebuie învinsă la interacțiunea acestor analogi ciclici cu receptorul de muscarină. Pentru sintetizarea celor doi enantiomeri ai *trans*-3-acetoxi-1-metiltioniaciclohexan, 3-hidroxitetrahidropiranul racemic a fost tratat cu anhidrida ftalică rezultînd esterul (±)-4. Prin intermediul sărurilor acestuia cu (R), respectiv (S)-1-feniletilamină rezultă alcoolii (+)- și (−)-5, care, prin acetilare, trec în acetații (+)- și (−)-6. Prin tratare cu iodură de metil rezultă amestecul de izomeri *cis*/*trans* ale iodurilor (+)- și (−)-7, în raport de 50:50. Cristalizarea fracționată celor două amestecuri de metoiodură (+)- și (−)-7 conduce la iodurile enantiomere (+)-, respectiv (−)-8. La compararea relațiilor structură și conformație-structură ale celor doi enantiomeri ai *trans*-3-acetoxi-1-metiltioniaciclohexan cu cele ale racematului esterului *cis* corespunzător s-a constatat că ambele sisteme de receptor manifestă o mare stereoselectivitate în acțiune. Esterul *cis*-sulfonic este combinația cu cea mai puternică acțiune față de nicotină, în timp ce *trans*-esterul dextrogir al percloratului 3-acetoxi-1-metiltioniaciclohexanului (obținut din *trans*-iodura dextrogiră (+)-8), care are o puternică acțiune față de muscarină, nu manifestă activitate pe receptorul de nicotină.

LAMBRECHT, G., Arzneim.—Forsch./Drug Res., 31(I), nr. 4, apr. 1981, p. 634—640.

E. B.

Reacția Cannizzaro intramoleculară a aldehidei ftalice. Aldehida ftalică suferă o reacție Cannizzaro intramoleculară în prezența unui hidroxid în mediu apos și conduce la ionul *o*-hidroxi-metil-benzoat. A fost determinată cinetica acestei reacții prin modificarea concentrației hidroxidului de sodiu la 40°C. Reacția este mult mai înceată decît cea a fenil-glioxalului, datorită faptului că decurge exclusiv prin intermediul unui dianion hidratat ciclic, care trebuie să sufere o rupere a ciclului foarte defavorabilă, înainte de producerea unui transfer intern de ion hidrură.

McDONALD, R. S. și SIBLEY, C. E., Can. J. Chem., 59, nr. 7, 1 apr. 1981, p. 1061—1067.

I. B.

Spectrul de emisie electronică a hidrogenului triatomic. III. Benzile infraroșii perpendiculare la 3600 cm^{-1}. Sînt descrise procedeele experimentale folosite pentru obținerea spectrelor hidrogenului triatomic în domeniul infraroșu. Atît în spectrul hidrogenului triatomic, H_3, cît și în cel al deuteriului triatomic, D_3, a fost observată o tranziție electronică situată în apropierea valorii de 3600 cm^{-1}. Analiza acestei tranziții a arătat că este o tranziție $^2A'_1 - {}^2E'$ și că

starea superioară a acesteia este identică cu cea $3s^2A'_1$ a benzii 6025 Å, determinată anterior. Benzile infraroşii ale H_3 şi D_3 au furnizat valori îmbunătăţite pentru calculul acestei stări şi s-au lămurit perturbaţiile care afectează starea superioară a deuteriului triatomic.

HERZBERG, G., LEW, H., SLOAN, J. J. şi WATSON, J. K.G., Can. J. Phys., 59, nr. 3, mart. 1981, p. 428—440.

I. B.

INGINERIE CHIMICĂ

Progrese la separarea pe cale mecanică a lichidelor prin filtrare. Din punct de vedere tradiţional, progresele înregistrate în tehnica filtrării prezintă mai mult aspecte aparative decît ştiinţifice. Există trei puncte de vedere care necesită o acordare mai intensivă de atenţie procesului de separare. În primul rînd, costurile crescînde de energie şi salarii. Deşi costurile separării mecanice sînt sensibil mai mici decît cele ale separării termice, se pot realiza economii la separarea mecanică atunci cînd la dimensionarea iniţială a instalaţiei s-au ridicat cerinţe exagerate. Al doilea punct de vedere este legat de cerinţele crescînde după metode care prezintă igienă de muncă, tehnică de securitate şi protecţie a mediului înconjurător. Acestea conduc la întroducerea mai intensă a unor aparate care sînt etanşe la gaze. Al treilea punct de vedere, relativ nou, este legat de automatizarea tehnicii de separare cu ajutorul calculatoarelor. La procesele parţiale de filtrare, spălare şi îndepărtare a umidităţii din turtele de filtrare s-au propus diferite modele. Dar dacă în practică este suficientă descrierea prin aproximaţie a formării turtelor cu ajutorul relaţiei lui Darcy, la solide care tind la segregare şi la turte compresibile, premisa unei structuri omogene a turtelor nu poate fi acceptată. Îndepărtarea umidităţii din turte prin absorbţie uscată sau insuflare este posibilă numai în măsură redusă din cauza formării unor crăpături posibile. În acest caz se aplică centrifugarea sau presarea mecanică. Analiza materialelor necesară pentru apreciere poate fi efectuată în cercetări de laborator, principiile deduse permiţînd apoi dimensionarea aparaturii industriale. Limpezirea unor cantităţi mari de lichid cu conţinuturi reduse de solide fin dispersate sau coloidale, care formează turte cu rezistenţă mare, este o problemă deosebit de grea. Dintre metodele uzuale de separare cea mai eficace este cea de împiedicarea formării turtelor, aşa-numita filtrare dinamică, care este discutată pe larg în articol.

BENDER, W. şi REDEKER, D., Chem. Ing. Tech., 53, nr. 4, apr. 1981, p. 227—236.

E.B.

Cercetarea condensării vaporilor din amestecuri vapori—gaz. În mai multe procese ale tehnologiei chimice se ridica problema separării unei componente sau mai multor componente din amestecuri de vapori, respectiv de gaze. Această problemă se rezolvă de multe ori prin transformarea de fază a componentelor interesate. Intensitatea procesului de condensare depinde în acest caz de foarte multe mărimi fizico-chimice şi parametrii de proces, ca şi de regimul de lucru. Exprimarea matematică a dependenţelor ivite este însă foarte complicată şi chiar întroducerea unor premise simplificatoare nu permite totdeauna rezolvarea teoretică a problemei. De aceea, calea principală la căutarea dependenţei intensităţii transferului de căldură şi de materie de parametrii ei pare să fie prelucrarea experimentală a problemei urmată de evaluarea rezultatelor cu metodele teoriei simulării. Autorii au ales ca exemplu de discuţii condensarea vaporilor de sulf din amestecul lor de gaze necondensabile (azot, heliu, bioxid de carbon). Rezultatele experimentale au fost evaluate cu ajutorul variabilelor complexe stabilite, obţinîndu-se astfel două relaţii de criterii, anume criteriile lui Nusselt de căldură şi de difuziune. Se arată metoda pentru calcularea unui condensator.

LEKAJE, W. M., KUZNEZOW, JU. P. şi MJAGKOW, L. W., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 4, apr. 1981, p. 179—182.

E. B.

Cîmpul de temperatură al picăturii de soluţie care se evaporă într-un jet gazos. În metodele moderne de calcul şi de proiectare a proceselor tehnologice şi a aparatelor, legate de transferul de masă şi de căldură în jeturi de materiale disperse, una dintre valorile determinante o constituie temperatura fazei disperse (a picăturii sau a particulei). În articol se propun sisteme de ecuaţii necesare pentru calculul cîmpului nestaţionar de temperatură a picăturii de soluţie, care se evaporă într-un mediu gazos.

FEDOSOV, S. V., LEBEDEV, V. I., BARULIN, E. P., şi KISELNIKOV, V. N., Izv. Vissih Ucebn, Zavad., Him. Him. Tehnol., 24, nr. 3, mart. 1981, p. 378—382.

G.G.

Cercetarea şi calcularea spălării în contracurent a nămolurilor în aparate cu coloană separată prin talere sferice. Spălarea unor produse organice de sinteză, foarte disperse, este unul din procesele cele mai puţin cercetate şi complicate din tehnologia chimică. Autorii au găsit şi cercetat un nou procedeu pentru spălarea unor asemenea produse. Procesul se realizează în coloane cu talere în formă de con, în care nămolul este condus de sus în jos, în contracurent cu lichidul de spălare. Amestecarea nămolului cu lichidul de spălare, cu concomitenta evitare a unei reamestecări, se realizează prin trecerea nămolului de pe talere pe nişte dispozitive de repartizare, de asemenea conice, şi de aici la talerele secţiei următoare. Se poate stabili numărul necesar de talere pentru concentraţiile finale prevăzute, respectiv, din numărul de talere se poate stabili concentraţia finală. Procedeul permite o îmbunătăţire a calităţii de spălare, concomitent cu o micşorare a cantităţii de lichid de spălare. La spălarea nămolurilor în aparate cu coloană cu talere se pot folosi şi agenţi de floculare. A fost stabilită o relaţie pentru analiza şi calcularea procesului de spălare în coloană. De asemenea a fost cercetată influenţa proprietăţilor iniţiale ale suspensiei, a parametrilor de funcţionare la conducerea procesului şi a caracteristicilor constructive ale coloanei asupra gradului de spălare şi eficienţei spălării în cazul produselor organice foarte disperse. Au fost efectuate probe pe o coloană industrială.

MALINOWSKAJA, T. A., REINFART, W. W. şi FURNISCHENKO, W. W. Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 4, apr. 1981, p. 187—189.

E. B.

Aplicarea unor modele experimentale de laborator la prezicerea performanţei unor reactoare gaz/lichid. La planificarea şi construirea unor reactoare sau absorbere gaz/lichid trebuie să se ia o serie de hotărîri cu privire la tipul de reactor, diametrul şi volumul aparatului, cît şi cu privire la trecerea la o scară mai mare („scale up"). Dacă la un sistem chimic, care trebuie să fie întrodus într-un reactor industrial, există puţine cunoştinţe cu privire la caracteristicile materialului sau/şi la parametrii cinetici (solubilitate, coeficienţii de difuziune, ordinele de reacţii şi constantele de viteză), atunci de mare folos este metoda simulării, în care se consideră că timpii de contact sînt la fel de mari în modelul de laborator ca şi în reactorul industrial. Cu ajutorul acestei metode se pot determina cu ajutorul unui model de laborator densităţile curentului de substanţa de absorbţie. Sînt discutate regulile pentru simularea unui reactor industrial cu ajutorul unui model experimental de laborator, ordinele de mărime ale parametrilor de simulare în diferite absorbere industriale şi domeniile parametrilor de simulare în diferite modele de laborator. Se arată care sînt criteriile pentru alegerea unui model experimental de laborator, prezentîndu-se principiile simulării diferenţiale (cu un „model punct") şi ale simulării integrale (cu un model „complet"). La prezentarea aplicaţiilor practice, se insistă asupra a două cazuri: simularea diferenţială a unei coloane cu umplutură cu reactor cu agitare, de laborator, şi simularea integrală a unui spălător Venturi cu jet de lichid, printr-un jet laminar. În final sînt indicate diferite publicaţii cu privire la aplicaţiile industriale ale metodei simulării (diferenţiale şi integrale).

LAURENT, A. şi CHARPENTIER, J.—C., Chem. Ing. Tech., 53, nr. 4, apr. 1981, p. 244—251.

E.B.

Metodă de calcul al reactoarelor heterogene cu epuizarea uneia dintre faze. Se propune o nouă metodă de calcul matematic a reactoarelor heterogene, în care, în timpul procesului, are loc epuizarea fazei disperse. Au fost deduse ecuaţiile pentru calculul gradelor de transformare, luînd în consideraţie funcţiile de distribuţie a particulelor fazei disperse pe granulaţii, pe durata procesului. Pe baza metodologiei elaborate, a fost proiectat un reactor pentru faza de condensare a dimetilditiocarbamatului de sodiu în producţia tiuramei D.

HAN, L. M., GORDEEV, L. S. şi KAFAROV, V. V., Izv. Vissih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., **24**, nr. 3, mart. 1981, p. 366—371.

G.G.

Stadiul actual şi tendinţe de dezvoltare a introducerii materialelor plastice în construcţia instalaţiilor chimice. Introducerea materialelor plastice în instalaţii chimice a crescut supraproporţional în ultimii cinci ani. Aparate şi conducte din materiale plastice sînt aplicate în instalaţii chimice la temperaturi pînă la 150°C sau presiuni pînă la 16 bar. Prin combinarea unor straturi anticorosive din termoplaste cu structuri ranforsate cu fibre de sticlă, domeniul de introducere a materialelor plastice în instalaţii chimice a fost sensibil lărgit. În articol se arată stadiul actual al aplicării celor mai uzuale tipuri de materiale plastice în construcţia de conducte şi aparate, se discută dimensionarea şi forma pieselor de instalaţii, precum şi normele şi directivele. Ca aspecte negative sînt indicate cîteva exemple de stricăciuni cauzate la prelucrare sau construcţie. Pentru asigurarea calităţii materialelor plastice nu este însă suficient să se cunoască directivele necesare cu privire la condiţiile de livrare ci trebuie să existe o strînsă colaborare între producător, specialist şi consumator.

NEITZEL, M., Chem. Ing. Tech., **53**, nr. 4, apr. 1981, p. 237—243.

E. B.

Criteriu de trasare a funcţiilor pentru puncte măsurate. O problemă curentă în cercetare este determinarea parametrilor unei curbe, care satisface cel mai bine un set de puncte măsurate. Un exemplu tipic îl constituie trasarea spectrului de absorbţie, însă aplicaţiile procedeului descris de autor sînt mult mai largi. Sînt deduse formulele pe baza cărora se poate aprecia măsura în care un ansamblu de puncte experimentale este bine reprezentat de o curbă. De asemenea se poate interpreta diferenţa între două funcţii obţinute din ansamblul punctelor experimentale.

DANIELS, J. M., Can. J. Phys., **59**, nr. 2, feb. 1981, p. 182—184.

I. B

Deducerea mecanică a formulelor ecuaţiilor diferenţiale. Deducerea mecanică a formulelor ecuaţiilor diferenţiale cu ajutorul unui calculator cu viteză mare a devenit un domeniu nou de aplicare a cercetărilor matematice, modernizîndu-se noţiunea de cercetare a ecuaţiilor diferenţiale. Este prezentat algoritmul unui sistem de programe de calcul a ecuaţiilor diferenţiale, aplicat cu succes în cercetarea ciclurilor limită, a criteriilor punctelor centrale şi focale şi în deducerea funcţiilor Liapunov. Sînt prezentate rezultatele obţinute din ecuaţii diferenţiale cu polinoame de gradul al doilea şi sînt subliniate erorile critice.

ZUNQUAN, L. şi CHAOBIN, Q., Scientia Sinica, **24**, nr. 3, mart. 1981, p. 313—323.

I. B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cu privire la fabricarea şi aplicarea triclorurii de fosfor în VEB Chemiekombinat Bitterfeld. La combinatul chimic din Bitterfeld, fabricarea triclorurii de fosfor se efectuează din 1919. Cerinţele crescînde pentru pesticide şi stimulatori de creştere au condus la o permanentă mărire a capacităţii de producţie a triclorurii de fosfor. Procedeul vechi a trebuit să fie înlocuit printr-un procedeu nou, cu unităţi de reactoare mai eficace. Lărgirea producţiei planificate 1971 iau premers construcţia şi funcţionarea unei instalaţii-pilot. Articolul reprezintă o privire de ansamblu asupra însemnătăţii industriale, fabricării şi aplicaţiilor triclorurii de fosfor. Este descris procedeul de fabricare a triclorurii de fosfor din trecut, precum şi, pe larg, procedeul nou. Pe baza experienţelor dobîndite în instalaţia-pilot se conclude că unităţi de reacţie cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an pot fi considerate actualmente drept optime.

SCHUMANN, R. şi MATSCHINER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **33**, nr. 4. apr. 1981, p. 190—192.

E. B,

Elaborarea unui procedeu de obţinere a trifluorurii de aluminiu, bazat pe valorificarea acidului fluorhidric tehnic. Se prezintă o nouă tehnologie de obţinere a AlF_3, bazată pe valorificarea acidului fluorhidric tehnic cu un conţinut considerabil de H_2SiF_6. Procedeul constă în neutralizarea HF tehnic cu un amestec de hidroxifluorură de aluminiu şi hidroxid de aluminiu. Reacţia este exotermă, temperatura amestecului atingînd 90—95°C. Din masa de reacţie se obţine prin cristalizare $AlF_3 \cdot 3H_2O$. Prin schema tehnologică propusă se elimină operaţia de purificare a HF tehnic în producţia de AlF_3, se reduc pierderile de fluor şi de sodiu şi se ameliorează compoziţia criolitei.

KOROBIŢÎN, A. S., SMIRNOV, A. V., KONDAKOV, V. P., KALITINA, L. N., PERMEAKOVA, T. P. şi SATALOVA, T. I., Him. Prom., nr. 5, mai 1981, p. 291—292.

G.G.

Obţinerea soluţiei de hidrosulfit de sodiu într-o coloană cu umplutură mobilă. Se prezintă procedeele aplicate în prezent pe plan mondial în vederea producerii industriale a hidrosulfitului de sodiu, $NaHSO_3$. În continuare, sînt redate rezultatele experimentărilor efectuate într-o instalaţie pilot, prevăzută cu o umplutură mobilă, dispusă pe trei etaje. În coloană are loc reacţia între o soluţie de 330—340 g/l Na_2CO_3 şi amestecul gazos, introdus pe la baza coloanei, conţinînd 10—12% SO_2. Are loc reacţia: $Na_2CO_3 + H_2O + 2SO_2 \longrightarrow 2NaHSO_3 + CO_2$, care, la temperatură de circa 50°C, în prezenţa unui exces de 1—5% Na_2CO_3, decurge cu un randament de 98,5—100%. Soluţia obţinută de hidrosulfit de sodiu conţine peste 530 g/l $NaHSO_3$ şi circa 30 g/l Na_2SO_3.

KACZMAREK, T., DYLEWSKI, R., JURKIEWICZ, J. şi BRADECKA, B., Chemik (R.P.P.), **34**, nr. 3, mart. 1981, p. 74—77.

G.G.

Zeoliţii naturali. Zeoliţii naturali, din punct de vedere chimic, sînt silicoaluminaţi de Ca, Na, K, Ba, Sr, cu conţinut variabil de apă de constituţie. Faţă de zeoliţii sintetici, cei naturali prezintă avantajul unui preţ de cost cu mult mai redus. În articol se prezintă principalele caracteristici ale zeoliţilor naturali şi se dă o clasificare a sistemelor naturale de zeoliţi, din punctul de vedere al structurii lor mineralogice.

BAUER, J., Ropa Uhle, **23**, nr. 4, apr. 1981, p. 202—207.

G.G.

Cercetarea variaţiei consumului de energie electrică în procesul de obţinere electrolitică a pulberii de cupru. S-a cercetat, în condiţii asemănătoare cu cele industriale, procesul de producere electrolitică a pulberii de cupru, în vederea reducerii consumului de energie electrică din proces. Au fost stabilite următoarele condiţii optime de electroliză, din soluţii de sulfat de cupru: densitatea de curent catodică = = 0,15 — 0,35 A/m^2; densitatea de curent anodică = = 0,2 A/m^2; concentraţia H_2SO_4 = 1,39 — 2,04 mol/l; concentraţia ionilor Cu^{2+} = 0,13 — 0,19 moli/l; temperatura = = 313°K. În aceste condiţii, consumul maxim de energie electrică a fost de 1 580 kWh/kg Cu.

RUSEV, D. şi RADEV, D., Him. Ind. (Sofia), nr. 4, apr. 1981, p. 158.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Dezvoltarea unui procedeu industrial pentru fabricarea N-metil-ε-caprolactamei. Ca rezultat al lucrărilor de cercetare fundamentală de la VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", a fost dezvoltată N-metil-ε-caprolactama (NMC) ca agent de extracţie nou, multilateral aplicabil pentru procese de separări selective. Prima instalaţie pentru extracţia de aromate cu NMC, cu o capacitate de 150 000 t/an aromate BTX a intrat în funcţiune la finele anului 1979 la VEB „Otto Grotewohl", Böhlen. Realizarea acestui proces a fost posibilă prin fabricarea de NMC la VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht". Procedeul de fabricare constă în metilarea în fază gazoasă, pe cale catalitică, a ε-caprolactamei cu metanol, la presiune normală şi temperaturi de 600—650°K. Se foloseşte un catalizator de alumină. Cercetări recente au arătat că, în locul ε-caprolactamei pure, se pot folosi şi produse care, din cauza calităţii lor, nu pot fi folosite pentru fabricarea de poliamide. În loc de metanol, se poate folosi şi dimetileter. Separarea produselor de reacţie, izolarea NMC pure şi recuperarea ε-caprolactamei nereacţionate se fac pe cale distilativă. Se dă schema procedeului pentru sinteza industrială şi izolarea în stare pură de NMC, care funcţionează din 1977 la VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht".

WEHNER, K., KISAN, W., MOLL, K. K., RÖRUP, C. E. şi BAUMANN, W., Chem. Tech. (Leipzig), **33**, nr. 4, apr. 1981, p. 193—196.

E. B.

Şanse pentru lubrifianţi de sinteză. 2. **Lubrifianţi esterici.** Esterii acizilor carboxilici au dobîndit importanţa pînă în prezent ca uleiuri de bază pentru lubrifianţii folosiţi în turbine de aviaţie. Din cauza progreselor crescînde în tehnica turbinelor, ei sînt înlocuiţi din ce în ce mai mult de esteri poliolici, care sînt mai stabili. Esterii acizilor carboxilici folosiţi ca plastifianţi pentru PVC se obţin din reacţia dintre acizi dicarboxilici, ca: acidul adipic (C_6), acidul acelaic (C_9) şi acidul sebacic (C_{10}), cu alcooli graşi cu catenă ramificată sau oxoalcooli de sinteză, cu catenă de lungime C_8-C_{13}. Se arată proprietăţile acestor esteri şi firmele producătoare. Esterii poliolici rezultă prin esterificarea unor acizi graşi monocarboxilici cu catenă scurtă, C_5-C_{10}, cu polialcooli, mai ales cu trimetilolpropan, apoi cu pentaeritrită şi neopentilglicol. Acizii graşi se întroduc adeseori sub formă de amestecuri, cu preferinţă C_5, C_7 şi C_9. Şi în acest caz se arată proprietăţile acestor esteri şi firmele producătoare. În final se discută esterii fosfatici folosiţi pentru instalaţii periclitate de incendii.

SCHMIDT, K. H., Chem. Ind., **33**, nr. 4, apr. 1981, p. 212—214.

E. B.

Procesul Shop de obţinere a olefinelor. Combinaţia de oligomerizare, izomerizare şi disproporţionare a olefinelor, care constituie la un loc procesul Shop (Shell Higher Olefin Process) este mai economic decît alte procese pentru obţinerea olefinelor superioare. Ceea ce constituie însă trăsătura cea mai interesantă a acestui procedeu modern, este marea sa flexibilitate, permiţînd obţinerea unei mari varietăţi a amestecurilor de olefine, precum şi consumul redus de energie şi efectul poluant redus asupra mediului înconjurător. În acest proces Shop, din etilena, reprezentînd materia primă, se obţin olefine cu catena dreaptă, utilizate în sectorul de detergenţi. Aceste olefine posedă un grad de puritate avansat, alături de excelente randamente de fabricaţie. Prima instalaţie industrială a fost construită în 1977, iar a doua va fi terminată pînă la finele anului 1981. În articol se descriu mai detaliat fazele procesului şi se caracterizează produsul finit.

SPITZER, E. L. T. M., Seifen-Öle-Fette-Wachse **107**, nr. 6, 9 apr. 1981, p. 141—143.

A. W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Purificarea apelor reziduale cu conţinut de sulf elementar prin coagulare electrochimică. Se prezintă datele cercetărilor privind purificarea apelor reziduale cu conţinut de sulf elementar fin dispersat şi coloidal, prin coagulare electrochimică. Apele reziduale tratate conţineau particule de sulf cu dimensiunile (0,6—0,12). 10^{-6} m, conţinutul particulelor cu diametrul pînă la 4. 10^{-6} m fiind de circa 85%. Încercările, efectuate iniţial în laborator, au fost transpuse într-o instalaţie pilot, cu o capacitate de 30 m^3/oră. Procesul de electrocoagulare s-a efectuat în ţevi din oţel, cu diametrul de 0,05 m şi lungimea de 2 m, avînd rolul de catod. Anozii erau din bare de oţel, introduse coaxial în interiorul ţevilor catodice. Procesul de coagulare electrolitică s-a efectuat de la o sursă 1000 A / 70 V, la o tensiune a cîmpului electric în ţevi de 5—15 V/cm. Instalaţia a avut o eficienţă ridicată, atît din punctul de vedere al separării sulfului, cît şi din punctul de vedere al acţiunii bactericide.

GORŞKOV, V. P. şi CEREVKO, N. G., Him. Prom., nr. 5, mai 1981, p. 297—299.

G.G.

Reducerea emisiei de prafuri în întreprinderile miniere pentru industria chimică. Poluarea atmosferică în întreprinderile miniere care deservesc industria chimică se datoreşte în special deşeurilor de la instalaţiile de îmbogăţire mecanică şi de măcinare uscată a minereurilor. Se prezintă aparatele cu eficienţă mărită de captare a prafului şi o nouă schemă perfecţionată de uscare a produselor de flotaţie dintr-o instalaţie de îmbogăţire mecanică a fosforitelor. Prin aplicarea industrială a utilajelor propuse (cicloane de construcţie specială), a fost crescută considerabil eficienţa instalaţiilor de desprăfuire.

GALPERIN, V. I., Him. Prom., nr. 5, mai 1981, p. 295—297.

G.G.

DIVERSE

Materiale expandate pure pentru împachetarea unor articole tehnice. Spumele poliuretanice se fabrică în trei forme: elastice şi moi, semidure şi dure, între aceste forme existînd şi tranziţii, funcţie de necesităţi. Fabricarea se poate face fie continuu, ca semiprodus, în blocuri care apoi sînt confecţionate în continuare după procedee moderne de tăiere, sau discontinuu, sub formă de spumă, cînd articolul de împachetare se confecţionează direct. Pentru dimensionarea sigură a unei unităţi de împachetat trebuie să se cunoască la ce încărcare de şoc trebuie să reziste piesa transportată. Valori directivante pentru acceleraţie la şoc permisă sînt indicate prin valorile G, un multiplu al gravitaţiei ($G = 9{,}81\ ms^{-2}$). Întîrzierea la şoc este o valoare experimentală care clasifică sensibilitatea piesei care trebuie transportată. Multitudinea aplicării spumelor poliuretanice pentru împachetarea unor articole tehnice este ilustrată prin o serie de exemple din practică.

RABE, H. J., Chem. Ind., **33**, nr. 4, apr. 1981, p. 228—230.

E.B.

Sterilizarea materialelor de ambalaj. Sterilizarea ambalajelor este o condiţie preliminară a ambalării sterile a produselor farmaceutice şi alimentare. În acest scop trebuie să fie realizate următoarele operaţii individuale: sterilizarea prelabilă şi menţinerea în condiţiii sterile a instalaţiei de sterilizare a produselor, a conductelor, a dispozitivelor de umplere, a aparaturii şi atmosferei de umplere şi de închidere, sterilizarea preliminară a produselor de ambalat şi a ambalajelor. Prin aceste operaţii se urmăreşte o reducere a numărului de germeni cu 4 ordine de mărime. În legătură cu sterilizarea ambalajelor în maşinile de ambalat se discută confecţionarea sterilă a ambalajelor, sterilizarea benzilor de ambalaje, utilizarea apei oxigenate, a acidului peracetic, a alcoolului etilic, iradierea cu U.V. şi alte metode mai puţin uzitate. Sterilizarea ambalajelor prefabricate este posibilă cu ajutorul căldurii, al iradierii cu raze U.V. al aburului

fierbinte sau suprasaturat şi al altor substanţe, ca SO_2, soluţii de clor sau iod. Pentru presterilizarea ambalajelor, în afara maşinilor de ambalat, se utilizează numai două procedee: cu oxid de etilenă gaz şi iradierea ionizantă.

BUCHNER, N., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **107** (**54**), nr. 8, 14 mai 1981, p. 209—211.

A.W.

Probleme ale obţinerii prafurilor detergente cu un conţinut redus de fosfaţi. Un loc deosebit la fabricarea prafurilor detergente şi în procesul de spălare îl ocupă, datorită caracteristicilor sale specifice, trifosfatul pentasodic, $Na_3P_5O_{10}$, numit şi tripolifosfat de sodiu. Acesta este însă susceptibil de o hidroliză la fosfaţi cu catena mai scurtă, după schema: tripolifosfat → difosfat → monofosfat, produsele astfel formate fiind puţin eficiente şi chiar foarte nedorite în tehnica spălării. Alegerea tipului optim de fosfat se face după procedeul folosit pentru fabricarea prafului detergent. În articol se discută mai detaliat procesul de hidroliză a tripolifosfatului în cursul obţinerii detergentului. Această hidroliză depinde de tipul de fosfat (conţinut în faza I, în cristale de însămînţare respectiv în fosfat parţial hidratat, mărimea suprafeţei, conţinut de pirofosfat şi de alte produse secundare) şi de condiţiile de prelucrare (temperatură, *p*H, tensiune superficială, partenerii din soluţie). Aproximativ 80—90% din producţia mondială de prafuri detergente utilizează uscarea prin pulverizare, al cărei principal agregat este turnul de pulverizare. Restul de 10—20% se obţine prin granularea fracţiunilor solide cu ajutorul celor lichide. Se urmăreşte comportarea tripolifosfatului în cursul acestor procese de fabricare, accentuîndu-se că hidratarea lui la hexahidrat, conform reacţiei $Na_5P_3O_{10} + 6H_2O \rightarrow$ $\rightarrow Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, este, spre deosebire de hidroliză, un proces dorit. Astfel se explică avantajele oferite de utilizarea fosfaţilor speciali, parţial hidrataţi.

SORBE, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **107**, nr. 8, 14 mai 1981, p. 203—206.

A.W.

Aspecte de inginerie chimică în medicină. La un mare număr de procese fundamentale de inginerie chimică au loc procese de transport, de exemplu pe baza unor diferenţe de temperatură, presiune sau concentraţie. Asemenea procese de transport au loc şi în sisteme circulatorii sănătoase. Exemple de procese fundamentale de inginerie chimică întîlnite în medicină sînt: reologia substanţelor biologice, analiza pe cale electronică a volumelor de particule, procese de transport prin membrane (rinichi artificiali, oxigenator), probleme de materiale în tehnica medicală, dezintoxicarea prin adsorbţie, conservarea materialelor biologice la temperatură scăzută. În articol se arată cum un inginer chimist, cu cunoştinţe de medicină poate sesiza probleme rămase încă deschise, cu contingenţe la inginerie chimică, şi poate contribui la rezolvarea acestora.

CHMIEL, H., Chem.-Ing.-Tech., **53**, nr. 4, apr. 1981, p. 252—258.

E.B.

Conservarea şi cosmeticele. Conferinţa ţinută la sesiunea secţiei elveţiene a SEPAWA din 22.01.1981 începe cu un istoric al dezvoltării produselor cosmetice, discutîndu-se apoi caracteristicile microbiologice ale acestora, şi anume, criteriile purităţii microbiene (numărul admis de germeni ai microorganismelor aerobe, microorganismele specifice) şi stabilitatea sub aspect microbiologic a unui produs cosmetic. În legătură cu conservarea faţă de o alterare microbiană, se tratează calitatea conservării, erorile frecvente la folosirea conservanţilor antimicrobieni, cum sînt scăderea concentraţiei conservantului datorită mediului sau. combinarea necorespunzătoare a conservanţilor antimicrobieni, alcoolul, uleiurile eterice ca agenţi de conservare şi conservantul cel mai mult folosit: formaldehida. Se arată că, în R.F.G., se utilizează doar şase conservanţi antimicrobieni, dintre care Parabene şi Parabene + Germall 115 pentru conservarea a 80% din produsele cosmetice. Se insistă asupra importanţei declarării folosirii conservanţilor şi în domeniul cosmeticelor, precum şi a necesităţii verificării eficienţei conservării.

WALLHÄUSSER, K. H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **107**, nr. 7, 23 apr. 1981, p. 173—179.

A.W.

Fibrele chimice în criză: profunde măsuri de sanare, inevitabile în Europa de Vest. Ca şi în 1974 şi 1975, după prima criză mondială de petrol, cînd producţia de fibre chimice a retrogradat cu 2, respectiv 6%, tot aşa şi în 1980, după creşterea explozivă a preţului petrolului, producţia de fibre chimice a scăzut, de data aceasta numai cu 2,3%, respectiv 14 221 000 t. În timp ce această scădere a fost în Europa de Vest de 10,2% şi în S.U.A. de 7,3%, în Japonia, ea a fost numai de 1%. În restul lumii s-au produs 5 600 000 t mai multe fibre chimice, adică + 6,3% mai mult decît în anul precedent. În timp ce pe plan mondial, în 1980, producţia de fibre celulozice a scăzut cu 1,3%, cea de fibre sintetice a scăzut cu 2,5%, ceea ce înseamnă 26% = 3 630 000 t fibre chimice celulozice şi 74% = 10 591 000 t fibre chimice sintetice. Reducerea producţiei de fibre sintetice este cauzată în primul rînd de micşorarea producţiei de fibre poliamidice (−7%), ponderea reducerii fibrelor poliesterice şi poliacrilice fiind cu mult mai mică. În articol se discută pierderile record în Europa de Vest, situaţia importurilor din S.U.A. şi măsurile de structurare necesare. Atenţie se acordă planurilor de sanare, mai ales în Anglia şi la grupa Enka. Se pare că în R.F.G., situaţia nu a fost atît de critică în 1980 ca în 1975. Perspectivele pentru 1981 sînt destul de pozitive pentru S.U.A. şi o uşoară ameliorare pentru Japonia şi Europa de Vest.

von SCHLOTHEIM, B., Chem. Ind., **33**, nr. 4, apr. 1981, p. 206—212.

E.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

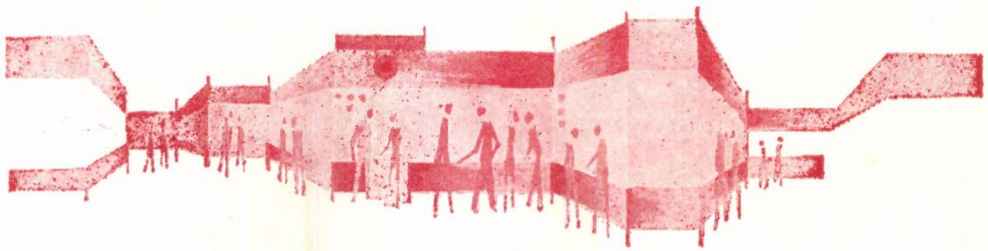
Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

1981

PUBLICOM



Foreign Trade Publicity Agency

provides for the foreign firms in order to make them known on the Romanian market:

- technical and commercial exhibitions
- technical and press conferences, film and slide shows
- publicity in the Romanian dailies and specialized periodicals, over the radio, TV and cinema
- feature reports, posters, etc.
- interpreters and demonstrators
- publicity cocktails and any other publicity drives

PUBLICOM — **Foreign Trade Publicity Agency** • Romania — 79502 Bucharest
22, Nicolae Bălcescu Blvd., Telephone: 147535; Telex: 11374 CAMROM
Cables: PUBLICOM — Bucharest

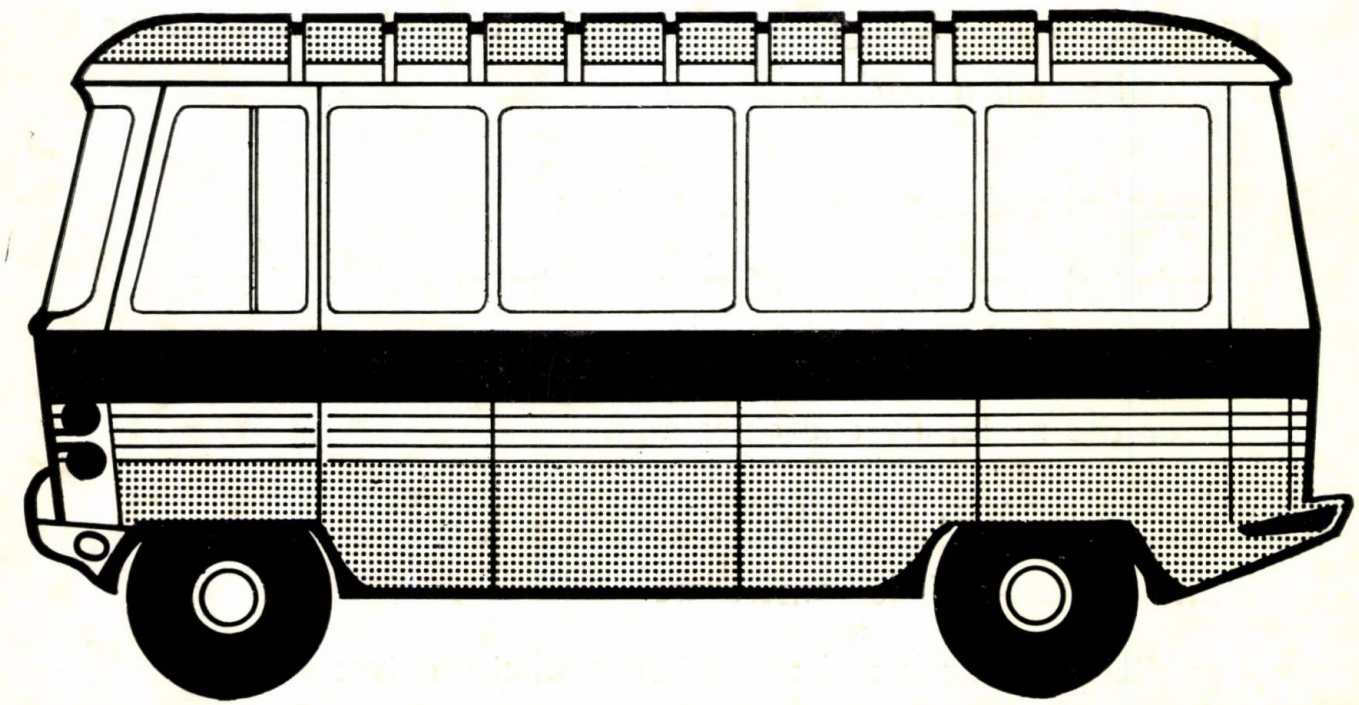
"PECO" MOTOR OILS

- SAE 30
- SAE 40
- 10W/30
- 20W/40

Good performance additive type oils having detergent, anti-oxidant, and protective properties.
They provide a choice between single and multigrade.
They meet the API service classifications SB, CB.
In addition the oils are of DEF-2101-D supplement 1 performance level.

The PECO MOTOR OILS are used in accordance with the manufacturer's technical recommendations.

1982 FEB 5



Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

11 Budişteanu Street • Bucharest — Romania • Teiex: 10739 PECO R

E 1446

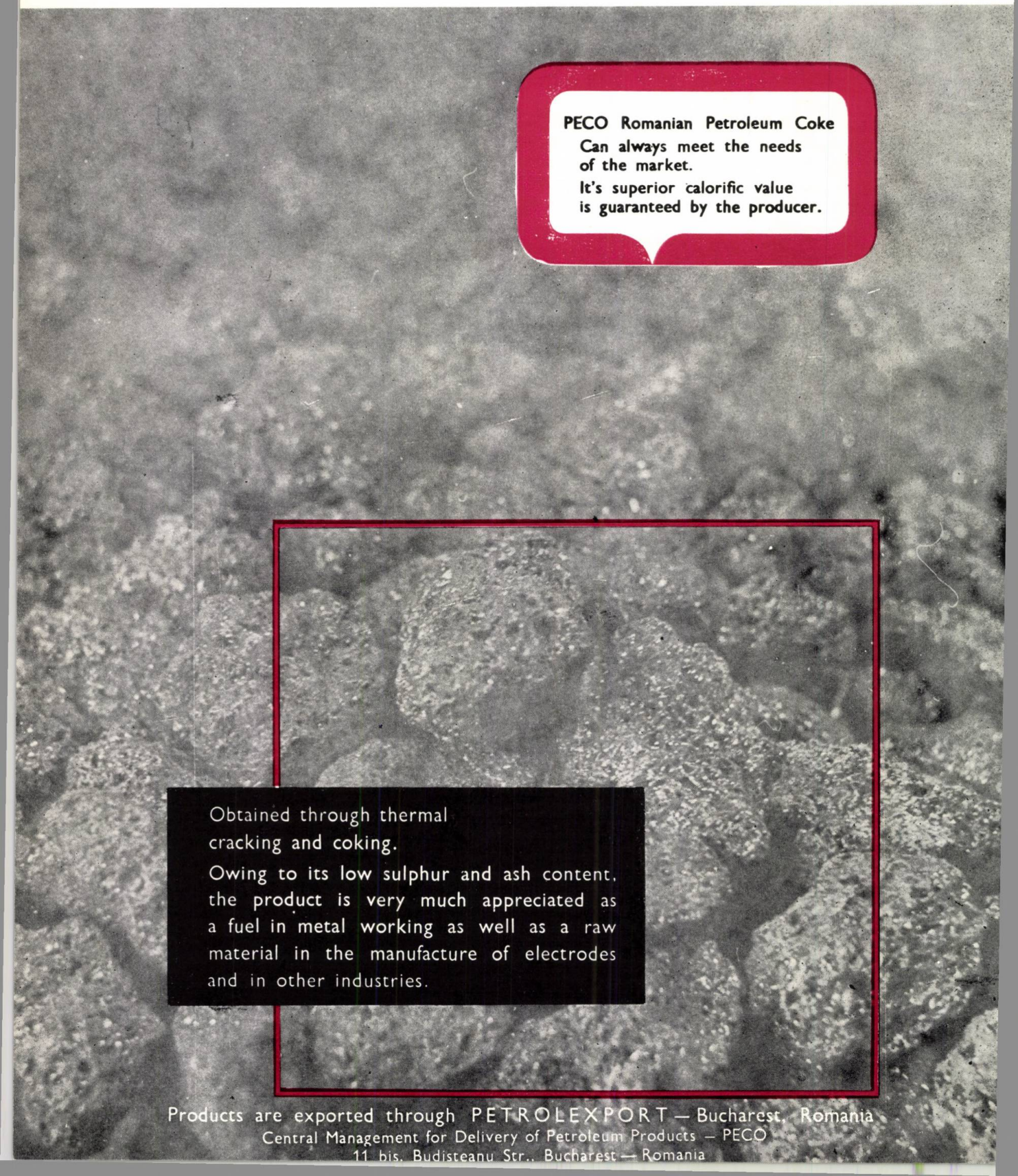
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Noiembrie 1981
vol. 32 pag. 1041—1144
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (11) 1041—1144 (1981)

11

THE BEST COKE ONLY FROM PECO



PECO Romanian Petroleum Coke
Can always meet the needs of the market.
It's superior calorific value is guaranteed by the producer.

Obtained through thermal cracking and coking.

Owing to its low sulphur and ash content, the product is very much appreciated as a fuel in metal working as well as a raw material in the manufacture of electrodes and in other industries.

Products are exported through PETROLEXPORT — Bucharest, Romania
Central Management for Delivery of Petroleum Products — PECO
11 bis, Budisteanu Str., Bucharest — Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

noiembrie 1981
vol. 32 pag. 1041—1140
Chem. Abstr.:
RCBdAU 32 (11) 1041—1140 (1981)

11

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu la pavilionul chimiei din cadrul ediției a VII-a a Tîrgului Internațional-București 1044

G. M. GHERASIM și I. ZUGRĂVESCU
Compuși maleinimidici. I. Maleinimide N-substituite: Sinteză și proprietăți 1047

I. SEBE, L. FLORU și D. IONESCU
Valorificarea *m*-acetilamono—N,N—dimetilanilinei în sinteze de coloranți de dispersie 1055

I. POPOVICI, E. GAFIȚANU și E. ȘTEFĂNESCU
Studii privind obținerea dispersiilor solide de nistatină — polivinilpirolidonă 1059

M. TOMOAIA—COTIȘEL și EM. CHIFU
Filme de pigmenți carotinoidici la interfețe fluide 1063

O. ZDRAFCU și M. BREZEANU
Combinații complexe polinucleare ale molibdenului (VI). I. Derivați cu bismut 1070

S. STERNBERG, D. CONSTANTINESCU și V. COTÎRȚĂ
Influența temperaturii asupra procesului de reducere a oxigenului pe platină 1075

S. TĂNĂSESCU și D. I. MARCHIDAN
Pile galvanice cu electrolit solid. I 1082

ȘT. UNGUREANU și C. PETRILĂ
Sensibilitatea parametrică a unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, în regim dinamic 1088

S. CREȚU și I. MANIU-ALEXANDRU
Utilizarea energiei informaționale pentru studiul reacției de cuaternizare a alchilamidoalchilenaminelor cu dihalogenalcani 1095

V. GOȘA, R. H. SCHUSTER, N. I. IONESCU, D. OANCEA și D. POPESCU
Combustia explozivă a amestecurilor vinilacetilenă — oxigen 1103

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE și C. MANOLIU
Studiul activității sitelor y cationizate parțial cu metale rare. I. Natura și tăria centrilor acizi 1106

O. FACSKO și TR. CHIRILĂ
Aplicarea cromatografiei de lichid de înaltă performanță pentru analiza amestecurilor de acizi grași rezultați prin oxidarea *n*-parafinelor 1111

AL. NACU, D. NACU și D. BÎLBĂ
Coprecipitarea unor chelați de paladiu pe colectori organici indiferenți 1116

SCURTE COMUNICĂRI

AL. CHIRIȚĂ, I. CHIRITĂ și AL. MISSIR
Noi tioureide N-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic 1121

• Cronică 1046, 1069, 1102 1122, • Noutăți pe meridiane 1123 • Din țările socialiste 1130 • • Documentare 1131 • Brevete • 1062 • Recenzii 1087, 1094, 1110, 1120, 1129

Coperta: Combina tul de îngrășăminte chimice-Tîrgu Mureș. Vedere parțială.

CONTENTS

G. M. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

Maleinimide Compounds. I. N-Substituted Maleinimides. Synthesis and Properties 1047

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU

Utilization of *m*-Acetylamone-N,N-Dimethylaniline in Dispersion Dyestuff Synthesis 1055

I. POPOVICI, E. GAFIȚANU, E. ȘTEFĂNESCU

Studies on the Preparation of Solid Dispersions of Nystatin — Polyvinylpyrrolidone 1059

M. TOMOAIA-COTIȘEL, EM. CHIFU

Carotenoid Pigment Films at Fluid Interfaces 1063

O. ZDRAFCU, M. BREZEANU

Molybdenum (VI) Polynuclear Complex Compounds. I. Derivatives of Bismuth 1070

S. STERNBERG, D. CONSTANTINESCU, V. COTÎRȚĂ

Influence of Temperature upon Oxygen Reduction On Platinum 1075

S. TĂNĂSESCU, D. I. MARCHIDAN

Galvanic Cells with Solid Electrolyte. I 1082

ȘT. UNGUREANU, C. PETRILĂ

Parametric Sensitivity of a Continuous Reactor with Perfect Mixing under Dynamic Condition 1088

S. CREȚU, I. MANIU-ALEXANDRU

Utilization of Informational Energies in Studying the Quaternization Reaction of Alkylamidoalkyleneamines with Dihalogenated Alkanes 1095

V. GOȘA, R. H. SCHUSTER, N. I. IONESCU, D. OANCEA, D. POPESCU

Explosive Combustion of Vinyl-Acetylene-Oxygen Mixtures 1103

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE, C. MANOLIU

Study on Acidity of Y Sieves Partially Cationized with Rare Metals. I. Nature and Strength of Acid Sites 1106

O. FACSKO, TR. CHIRILĂ

Application of HPLC in the Analysis of Fatty Acid Mixtures Obtained by *n*-Alkane Oxidation 1111

AL. NACU, D. NACU, D. BÎLBĂ

Coprecipitation of some Palladium Chelates on Inert Organic Collectors 1116

BRIEF REPORTS

AL. CHIRIȚĂ, I. CHIRIȚĂ, AL. MISSIR

New N-Substituted Thioureides of *p*-(Phenyl-Sulphonamido)- Benzoic Acid 1121

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti,Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

COVER: The Chemical Combine for Fertilizers Tîrgu Mureș. Partial View.

СОДЕРЖАНИЕ

Г. М. ГЕРАСИМ, И. ЗУГРЭВЕСКУ

Малеинимидные соединения. I. N-Замещенные малеинимиды. Синтез и свойства 1047

И. СЕБЕ, Л. ФЛОРУ, Д. ИОНЕСКУ

Использование м-ацетиламино-N,N-диметиланилина при синтезе красителей дисперсии 1055

И. ПОПОВИЧ, Е. ГАФИЦАНУ, Е. ШТЕФЭНЕСКУ

Исследования по получению твердых нистатин-поливинилпиролидоновых дисперсий 1059

М. ТОМОАЯ — КОТИШЕЛЬ, ЕМ. КИФУ

Пленки из каротиноидных пигментов на поверхностях раздела жидких фаз 1063

О. ЗДРАФКУ, М. БРЕЗЯНУ

Полиядерные комплексные соединения молибдена (VI). I. Содержащие молибден и висмут 1070

Ш. ШТЕРНБЕРГ, Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, В. КОТЫРЦЭ

Влияние температуры на процесс восстановления кислорода на платине 1075

С. ТЭНЭСЕСКУ, Д. И. МАРКИДАН

Гальванические элементы с твердым электролитом Гальванические элементы с твердым электролитом I 1082

ШТ. УНГУРЯНУ, К. ПЕТРИЛЭ

Параметровая чувствительность реактора непрерывного действия с идеальным смешением, в динамическом режиме 1088

С. КРЕЦУ, И. МАНИУ — АЛЕКСАНДРУ

Использование информационной энергии при изучении реакции кватернизации алкиламидоалкиленаминов дигалогеналканами 1095

В. ГОЩА, Р. Х. ШУСТЕР, Н. И. ИОНЕСКУ, Д. ОАНЧА, Д. ПОПЕСКУ

Взрывное сгорание смесей винилацетилена с кислородом 1103

И. И. ПАНОВИЧ, Л. КОСТАКЕ, К. МАНОЛИУ

Изучение активности сит, частично катионизированных редкими металлами. I. Природа и сила кислотных центров 1106

О. ФАЧКО, ТР. КИРИЛЭ

Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа смесей жирных кислот, образующихся при окислении н-парафинов. 1111

АЛ. НАКУ, Д. НАКУ, Д. БЫЛБЭ

Соосаждение хелатов налладия на инертных органических коллекторах 1116

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ал. КИРИЦЭ, И. КИРИЦЭ, АЛ. МИССИР

Новые N-замещенные тиоуреиды п-(фенилсульфонамидо)-бензойной кислоты. 1121

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему здресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C. P. 12-202, România

ОБЛОЖКА: Комбинат химических удобрений — Тыргу Муреш. Частичный вид.

INHALT

G. M. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

Maleinimidverbindungen. I. N-substituierte Maleinimide. Synthese und Eigenschaften 1047

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU

Verwertung des *m*-Azethylamono-N,N-Dimethylanilins in der Synthese von Dispersionsfarbstoffen 1055

I. POPOVICI, E. GAFIȚANU, E. ȘTEFĂNESCU

Studien zur Gewinnung fester Nistatin-Polyvinylpirolidondispersionen 1059

M. TOMOAIA-COTIȘEL, EM. CHIFU

Karotinoidische Pigmentfilme an fluiden Zwischenflächen 1063

O. ZDRAFCU, M. BREZEANU

Mehrkernige Komplexverbindungen des Molybdäns (VI). I. Derivate mit Wismut 1070

S. STERNBERG, D. CONSTANTINESCU, V. COTÎRȚĂ

Einfluss der Temperatur auf den Reduktionsprozess von Sauerstoff auf Platin 1075

S. TĂNĂSESCU, D. I. MARCHIDAN

Galvanische Zellen mit festem Elektrolyt. I 1082

ȘT. UNGUREANU, C. PETRILĂ

Parameterempfindlichkeit eines kontinuierlichen Reaktors in perfekter Mischung unter dynamischen Betriebsbedingungen 1088

S. CREȚU, I. MANIU-ALEXANDRU

Verwendung der Informationsenergie zur Untersuchung der Quatärnisierungsreaktion der Alkylamidoalkylenamine mit Dihalogenalkanen 1095

V. GOȘA, R. H. SCHUSTER, N. I. IONESCU, D. OANCEA, D. POPESCU

Explosive Verbrennung von Vinylazethylen-Sauerstoffgemischen 1103

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE, C. MANOLIU

Untersuchung der Azidität der, zum Teil, mit seltenen Metallen kationisierten Y-Filter. I. Beschaffenheit und Stärke der Säurezentren 1106

O. FACSKO, TR. CHIRILĂ

Anwendung der leistungsstarken Flüssigchromatographie für die Analyse der durch die Oxydation von *n*-Paraffinen anfallenden Fettsäuregemische 1111

AL. NACU, D. NACU, D. BÎLBĂ

Gesamtfällung einiger Palladiumkelate auf unempfindliche organische Kollektoren 1116

KURZFASSUNGEN

AL. CHIRIȚĂ, I. CHIRIȚĂ, AL. MISSIR

Neue N-substituierte Thioureide der *p*-(Phenylsulfonamido)-Benzolsäure 1121

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei. nr. 139, C.P. 12–202 România

TITEL BILD: Dungmittelkombinat Tg-Mureș. Teilsicht.

SOMMAIRE

G. M. GHERASIM, I. ZUGRĂVESCU

Composés maléinimidiques. I. Maléinimides N-substituées. Synthèse et propriétés 1047

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU

Valorisation de la *m*-acétylammone-N,N-diméthylaniline dans la synthèse de colorants de dispersion 1055

I. POPOVICI, E. GAFIȚANU, E. ȘTEFĂNESCU

Etude concernant l'obtention des dispersions solides de nistatine -polyvinylpyrrolidone 1059

M. TOMOAIA-COTIȘEL, EM. CHIFU

Films de pigments carottinoïdiques aux interfaces fluides 1063

O. ZDRAFCU, M. BREZEANU

Combinaisons complexes polynucléaires du molybdène (VI). I. Dérivés à bismuth 1070

S. STERNBERG, D. CONSTANTINESCU, V. COTÎRȚĂ

Influence de la température sur le processus de réduction de l'oxygène sur platine 1075

S. TĂNĂSESCU, D. I. MARCHIDAN

Piles galvaniques à électrolyte solide. I. 1082

ȘT. UNGUREANU, C. PETRILĂ

Sensibilité paramétrique d'un réacteur continuu, à mélangeage parfait, en régime dynamique 1088

S. CREȚU, I. MANIU-ALEXANDRU

Utilisation de l'énergie informationelle pour l'étude de la réaction de quaternisation des alkylamidoalkylenamines avec dihalogenalcanes 1095

V. GOȘA, R. H. SCHUSTER, N. I. IONESCU, D. OANCEA, D. POPESCU

Combustion explosive des mélanges vinyle-acétylène-oxygène 1103

I. I. PANOVICI, L. COSTACHE, C. MANOLIU

Etude de l'activité des tamis cationisés partiellement avec des métaux rares. I. Nature et concentration des centres acides 1106

O. FACSKO, TR. CHIRILĂ

Application de la chromatographie de liquide de haute performance pour l'analyse des mélanges des acides gras qui résultent par l'oxydation des n-paraffines 1111

AL. NACU, D. NACU, D. BÎLBĂ

Coprécipitation de quelques chélates de palladium sur collecteurs organiques indifférents 1116

BRÈVES COMMUNICATIONS

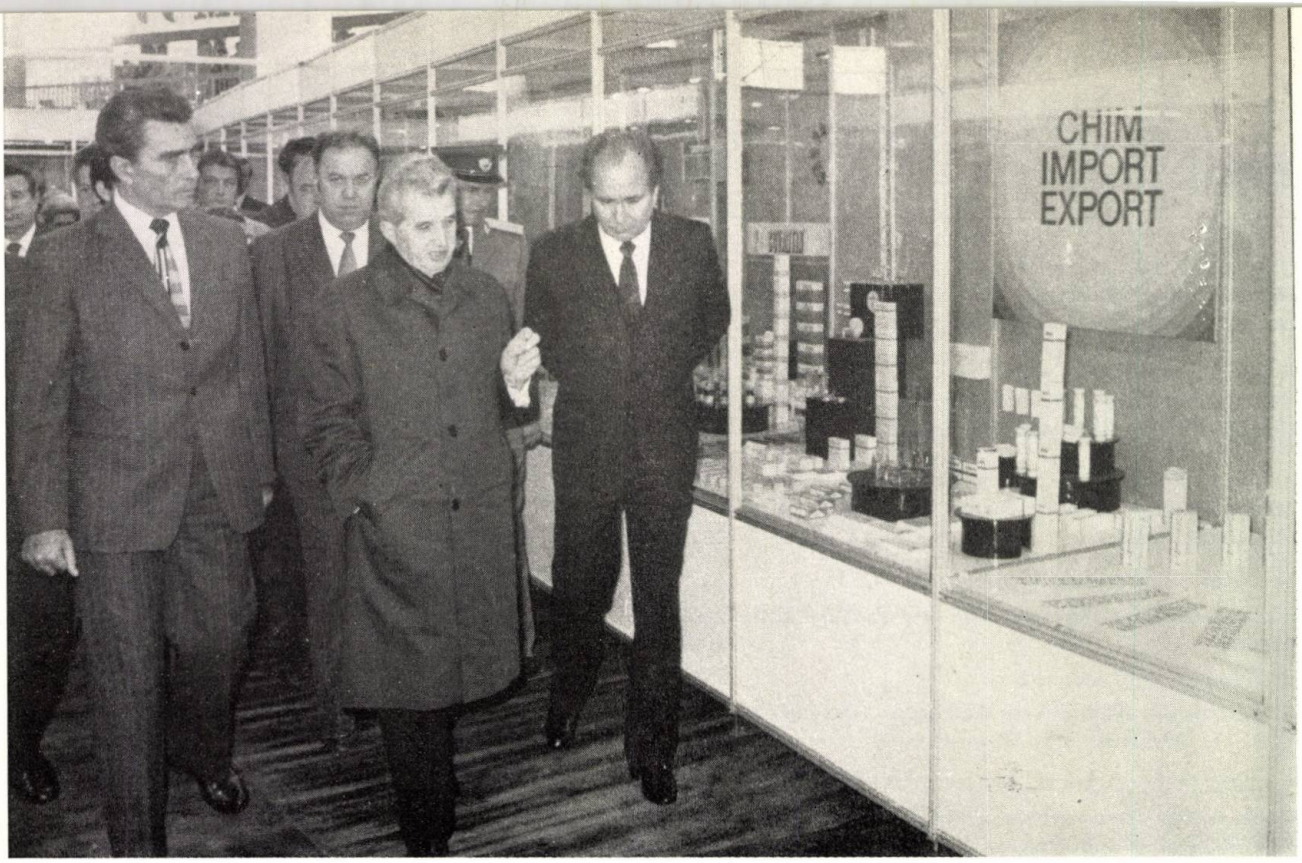
AL. CHIRIȚĂ, I. CHIRIȚĂ, AL. MISSIR

Nouveaux thiouréides N-substitués de l'acide *p*-(phényl-sulfonamido)-benzoïque 1121

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

LA COUVERTURE: Combinat d'engrais chimiques Tîrgu-Mureș. Vue partielle.



Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat pavilionul chimiei din cadrul ediției a VII-a a Tîrgului Internațional București

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a inaugurat la 15 octombrie, cea de-a VII-a ediție a Tîrgului Internațional București, prestigioasă manifestare ilustrînd potențialul, în continuă creștere, al economiei noastre naționale, contribuția ei tot mai activă la schimbul mondial de valori.

Prezența tovarășului Nicolae Ceaușescu la T.I.B. '81 — importantă manifestare expozițională organizată de țara noastră în spiritul dezideratelor majore ale vieții economice contemporane: comerț, cooperare, dezvoltare — relevă încă o dată, în mod elocvent, preocuparea consecventă, stăruitoare a secretarului general al partidului, președintele Republicii Socialiste România, pentru continua extindere și diversificare a relațiilor economice externe ale României, lărgirea cooperării cu alte state în producție, știință și tehnologie, pe principiile respectării independenței și suveranității naționale, egalității depline în drepturi, neamestecului în treburile interne, avantajului reciproc.

Noua ediție a tîrgului a oferit o imagine sintetică și, în același timp, concludentă a puterii creatoare a economiei noastre socialiste, a forței și dinamismului său. Ea a relevat, totodată, voința țării noastre de a participa tot mai activ la diviziunea internațională a muncii, de a asigura noi și ample dimensiuni colaborării și cooperării economice cu toate statele lumii. O asemenea orientare profund științifică de creștere a progresului multilateral al economiei, de participare tot mai activă și în structuri mereu îmbunătățite ale acesteia la circuitul economic mondial, își găsește reflectarea pregnantă în însăși activitatea de comerț exterior. Astfel, în acest an, volumul comerțului exterior este de 42 de ori mai mare decît în 1950. România întreține astăzi relații economice cu 150 de state, face parte din peste 80 de organizații internaționale guvernamentale și participă la activitatea a peste 700 de organizații neguvernamentale.

Cuprinderea tematică a actualei ediții a făcut să crească nu numai gradul de internaționalizare, dovedit de numărul sporit al expozanților străini, dar și volumul participării acestora. Astfel, în afară de România, au participat cu pavilioane oficiale 35 de țări din Europa, Africa, America de Nord, America de Sud, Asia și Australia, cele mai mari suprafețe de expunere fiind deținute, după țara-gazdă, de Uniunea Sovietică, R.F. Germania, R.D. Germană, Austria, Italia, Cehoslovacia, Polonia și Anglia.

În afara firmelor ce au expus în pavilioanele oficiale, au fost prezente, de asemenea, alte 200 firme cu standuri și pavilioane colective sau individuale din diferite țări. Pentru prima dată s-au aflat la T.I.B, cu un stand aparte, „Centrul de Comerț Internațional UNCTAD/GATT" din Geneva, împreună cu „Centrul Român de Comerț Exterior".

Oferta celor 450 de centrale industriale, institute de cercetări și proiectări, precum și unități producătoare din România a prezentat și la această ediție produse noi sau îmbunătățite, de o ridicată tehnicitate și ținută calitativă, din toate sectoarele economice cuprinse în profilul tîrgului.

Vizita tovarășului Nicolae Ceaușescu, a celorlalți tovarăși din conducerea de partid și de stat a început în pavilionul central, unde a fost concentrată marea majoritate a exponatelor românești. Reflectînd caracteristica dominantă a economiei noastre din ultimii

ani — trecerea de la dezvoltarea extensivă la cea intensivă, accentuarea laturilor calitative, sporirea eficienței în toate domeniile de activitate, — oferta românească a relevat rolul ce revine, și la actuala ediție, industriei, a cărei producție a reprezentat în anul 1980 peste patru cincimi din producția întregului deceniu 1956—1965. În mod deosebit se impun realizările din domeniul construcțiilor de mașini, ramură a cărei pondere, în totalul producției industriale, reprezintă 34 la sută.

După standurile industriei de mașini-unelte, industriei construcțiilor de mașini, industriei electrotehnice și electronice, industriei forestiere și materialelor de construcții, CENTROCOOP, industriei agroalimentare, tovarășul Nicolae Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea partidului și statului au vizitat în continuare pavilionul industriei chimice, ramură care în 1985 va deține 13,2 la sută din totalul industriei românești.

La cea de-a VII-a ediție a Tîrgului Internațional București industria chimică românească și-a etalat produsele pe o suprafață de 2 500 metri pătrați, atît în pavilionul central, cît și pe platforme exterioare.

Chimia '81, așa cum sugestiv s-a intitulat însemnul grafic ce a marcat prezența României la T.I.B. în acest an, a oferit o imagine cuprinzătoare a marelui potențial de cercetare, producție și de export de care dispune astăzi industria noastră chimică. Panouri cu cifre și grafice, fotografii, diapozitive și vitrine cu produse, multe dintre ele "în premieră", au oferit vizitatorilor posibilitatea de a cunoaște puternica dezvoltare a industriei noastre chimice, ramură care în ultimii 15 ani s-a îmbogățit cu aproape 1 500 obiective noi. Numai în cincinalul trecut au fost puse în funcțiune 570 de noi capacități, mai bine de 95 la sută din ele avînd la bază tehnologii elaborate de Institutul central de chimie. Alături de panourile consemnînd creșterea potențialului industriei chimice, sugestive imagini ale vizitelor de lucru făcute în diferite uzine și combinate chimice de tovarășul Nicolae Ceaușescu, de tovarășa Elena Ceaușescu au demonstrat elocvent atenția pe care conducerea de partid și de stat o acordă acestei ramuri de vîrf a economiei noastre naționale.

La primul stand al chimiei, rezervat Centralei industriale de produse anorganice — Rîmnicu Vîlcea, care a expus substanțe sodice, clorosodice, sulfați, azotați, alauni, ionosili, site moleculare, uleiuri și altele, ministrul industriei chimice, Gheorghe Caranfil, a subliniat eforturile depuse în acest domeniu pentru înnoirea și diversificarea produselor. În continuare, au fost prezentate noutățile din acest sector, printre care Oltilon-Policarbonatul, material plastic destinat industriei electrotehnice, construcțiilor de mașini și produselor de uz casnic, Petol-Polieterii, produs original românesc, folosit în obținerea spumelor poliuretanice. La standul Centralei industriale de rafinării și petrochimie-Ploiești, unde au fost expuse principalele materiale plastice de bază: polietilenă — cu un nou sortiment, policlorură de vinil, — s-a arătat că produsele macromoleculare, vor cunoaște un spor de producție în acest cincinal de 2 ori față de 1980; de peste 2 ori va crește în același interval și producția de cauciuc sintetic. În vitrine special amenajate s-au aflat sortimentele moderne de cauciuc poliizoprenic și butadienstirenic Carom, ca și noul cauciuc terpolimeric Romter.

Apreciind rezultatele obținute de chimiști, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut acestora să intensifice preocuparea pentru valorificarea tot mai înaltă a gazelor de sondă și a celor rezultate din procesele de prelucrare a țițeiului. Secretarul general al partidului a indicat, totodată, să se intensifice activitatea pentru asimilarea de aditivi în vederea sporirii producției de uleiuri superioare.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat că este necesar să fie prevăzută, în programele de dezvoltare a industriei chimice, valorificarea cît mai deplină a tuturor resurselor indigene.

În standul următor au fost expuse produse ale Centralei industriale de îngrășăminte chimice-Craiova. În timpul dialogului s-a subliniat că producția de îngrășăminte chimice va crește în 1985 față de 1980 de 1,6 ori, iar cea de pesticide de 2,4 ori.

Într-o vitrină specială au fost prezentate produsele foto cu marca Azomureș: Azoix, film radiografic medical; Azopan, film negativ pancromatic; Camagraf, film radiografic industrial; hîrtie fotocolor și alb negru.

Prezentînd apoi exponatele Centralei de prelucrare a cauciucului și maselor plastice București, anvelope cu profil modern pentru autoturisme, camioane și tractoare, precum și o gamă variată de articole presate din cauciuc ministrul industriei chimice a relevat eforturile întreprinse de unitățile de prelucrare din acest domeniu de a asimila în scurt timp diferite repere și subansamble, în scopul înlocuirii pieselor similare din metal.

Diversificarea largă a produselor din acest sector a fost reflectată și în numeroase jucării pneumatice din cauciuc și mase plastice, reprezentînd personaje îndrăgite din basme și povești, jocurile pe bază de îmbinări și construcții, deosebit de instructive, care contribuie la dezvoltarea îndemînării copiilor.

Cu viu interes au fost urmărite, de asemenea, realizările industriei de medicamente și cosmetice, sectoare care prezintă numeroase noutăți. S-a remarcat faptul că peste 30 la sută din produsele realizate de industria chimică în 1980 au fost produse noi. Și aici, tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat că se impune concentrarea eforturilor pentru valorificarea cît mai rațională a materiilor prime indigene, pentru producerea de medicamente originale românești.

Vizita a continuat apoi în sectoarele industriei ușoare, pe platformele exterioare ale complexului expozițional, la pavilioanele naționale ale țărilor participante la cea de-a VII-a ediție a T.I.B.

La plecare, miile de bucureșteni prezenți pe aleile Complexului expozițional au salutat din nou, cu multă căldură și însuflețire, pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, manifestîndu-și și de această dată sentimentele de dragoste și stimă față de conducătorul partidului și statului nostru, a cărui activitate neobosită este închinată dezvoltării multilaterale a țării, ridicării nivelului de civilizație materială și spirituală a poporului, creșterii prestigiului internațional al României socialiste.

cronică

Tîrgul internațional de toamnă de la Leipzig 6—12 septembrie 1981

Tîrgul de la Leipzig, ca manifestare economică internațională, organizat de Republica Democrată Germană, a găzduit în perioada 6—12 septembrie a.c. aproximativ 6 000 de întreprinderi de comerț exterior din 50 de țări și vizitatori interesați din 100 de țări. În mod tradițional, și în această toamnă, Tîrgul de la Leipzig a creat condiții optime participanților pentru desfășurarea unei bogate activități în ceea ce privește încheierea de contracte comerciale, promovarea și efectuarea unui schimb multilateral de informații și de experiență. În cadrul celor opt ramuri tehnice și 20 de sectoare care au alcătuit programul expozițional, domeniile chimie, utilaj chimic și materiale plastice, care au înregistrat o participare internațională prodigioasă, au fost organizate pe grupele de specialitate: „Produse chimice pentru agricultură", „Utilaje chimice" și „Mașini pentru prelucrarea materialelor plastice".

Oferta vastă de exponate provenind de la cei mai renumiți producători din 22 de țări a fost prezentată în salonul internațional, amplasat pe platforma uriașă din afara orașului destinată în principal industriei.

În casele-tîrg din centrul orașului, exportatori din întreaga lume, au prezentat bunuri de larg consum, produse chimice pentru uz casnic, produse farmaceutice și cosmetice.

În toamnă, la Leipzig, au fost prezente 13 țări socialiste — care prin produsele expuse în expoziții colective și în expoziții pe sectoare au demonstrat înaltul lor potențial de producție și de export, subliniindu-se totodată tendința intensificării cooperării și specializării, ca bilanț fructuos al colaborării economice socialiste.

România, ca participant tradițional al tîrgului, a fost prezentată — în acest an — prin 15 întreprinderi de comerț exterior și a expus în 11 sectoare de specialitate. Întreprinderile „Chimimportexport" și „Danubiana", au prezentat produse ale industriei chimice, care au constituit un punct de atracție al expoziției românești. Un moment de majoritară semnificație a fost vizitarea pavilionului românesc, în prima zi a Tîrgului, de către tovarășul Erich Honecker, secretar general al Comitetului Central al Partidului Socialist Unit din Germania, președintele Consiliului de Stat al Republicii Democrate Germane, împreună cu alți tovarăși din conducerea de partid și de stat, care au făcut aprecieri elogioase cu privire la calitatea exponatelor, arătînd că acestea oglindesc strategia economică a țării noastre, care a asigurat înregistrarea de noi progrese.

Din gama largă de mărfuri au atras atenția vizitatorilor cauciucul sintetic CAROM, fabricat de Combinatul petrochimic-Borzești, anvelopele provenind de la întreprinderea de anvelope „Danubiana", București, articolele tehnice din cauciuc livrate de Combinatul de articole tehnice din cauciuc — Jilava și Combinatul petrochimic — Pitești, precum și un număr mare de produse chimice anorganice, produse chimice organice, chimicale pentru agricultură, oferite prin întreprinderea de comerț exterior „Chimimportexport".

Printre exponatele din sectorul de materiale plastice s-a remarcat policarbonatul-granule, livrat de Combinatul chimic din Rîmnicu-Vîlcea.

De asemenea, o atenție deosebită s-a acordat produselor chimice românești pentru uz casnic, ca: odorizante, dezodorizante, gama de produse „Dida" și „Primăvara", pigmenți, coloranți, și insecticide-spray, oferite de Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri — București.

Întreprinderile „Policolor" — București și „Azur" — Timișoara au oferit, prin întreprinderile de comerț exterior, lacuri și vopsele de calitate superioară.

„Biofarm" — București și Întreprinderea de medicamente — București au expus o bogată paletă de produse farmaceutice, dintre care un interes deosebit pentru specialiști au prezentat medicamentele originale românești „Aslavital", „Gerovital" și numeroase antibiotice de mare efect.

Fabricile „Miraj" — București, „Nivea" — Brașov și „Farmec" — Cluj-Napoca au expus la Tîrg, într-o formă nouă și atractivă, produse cosmetice și de parfumerie cu caracteristici superioare.

Capacitatea de producție și forța de export sporită au caracterizat oferta vastă a celor 2 800 de combinate și întreprinderi de comerț exterior și industriale din Republica Democrată Germană, care au inclus în programul de exponate peste 5 000 de produse noi și perfecționate. Industria chimică a R.D.G. a prezentat, ca rezultat al unei strînse colaborări cu U.R.S.S., o tehnologie pentru creșterea gradului de valorificare a resurselor petroliere, care s-a testat pe terenurile petrolifere sovietice, în cadrul unor experiențe de mare anvergură, în condiții geologice diferite. În același context au fost prezentate tehnologii valoroase, de mare eficacitate industrială, pentru obținerea polietilenei de presiune înaltă, a copolimerului etilenă—vinilacetat și a *n*-parafinelor.

La grupa de specialitate „Utilaje chimice", R.D.G. a expus o pompă-boxă de captare a petrolului — din cadrul unei noi generații de instalații de prelucrare a petrolului.

În cadrul celor peste 50 de exponate originale, noi, a fost prezentată o substanță adezivă bituminoasă pentru construcția de șosele și autostrăzi, prin utilizarea căreia se va obține o mare stabilitate a straturilor din subteran și, prin aceasta, o durabilitate mai mare a benzii rutiere. Un interes deosebit a fost acordat amoniacului de puritate înaltă, 99,999%, cu largi aplicații în microelectronică.

Înaltul grad de industrializare a R.D.G. a fost oglindit de gama largă de produse de calitate superioară.

Dintre țările socialiste, cel mai mare expozant a fost Uniunea Sovietică, care a oferit, prin intermediul a 25 de întreprinderi de comerț exterior, aproximativ 10 000 de exponate, dintre care 80% produse noi și perfecționate. În pavilionul U.R.S.S., specialiștii s-au edificat asupra ofertelor interesante în domeniul chimiei, făcute prin intermediul întreprinderii de comerț exterior „Sojuschimexport".

Reprezentanții din celelalte țări socialiste au oferit la tîrg mărfuri de calitate superioară prin intermediul celor mai cunoscute întreprinderi de comerț exterior. „Chemapol" — Praga și „Petrimpex" — Bratislava din R. S. Cehoslovacă și-au extins standurile pentru sectorul de utilaj chimic. În oferta întreprinderii „Ciech" din R. P. Polonă a dominat sectorul chimic. Au fost, de asemenea, remarcate ofertele întreprinderilor „Chemolimpex" din R. P. Ungară și „Chimimport" din R. P. Bulgaria. R. S. F. Iugoslavia a fost prezentă cu un stand comun la care au participat, în primul rînd, întreprinderile chimice „Sodaso Tuzla", „Kemikalja-Kemoboja Zagreb" și „Hemijska Industrija Pancevo".

Prin participarea masivă a 1500 de mari concerne și trusturi din 22 de state capitaliste industrializate, au crescut posibilitățile de colaborare internațională și de extindere a comerțului exterior. S-au remarcat expozițiile comune pentru produse chimice, organizate de expozanții din Belgia. De asemenea, au fost prezente la Tîrg un număr însemnat de firme de renume mondial din Marea Britanie și R.F.G.

Numeroase țări în curs de dezvoltare au participat la Tîrg, expunîndu-și produsele în standuri comune sau individuale. Programul de manifestări tehnico-științifice, organizat în maniera cunoscută de Camera pentru tehnică, a completat activitatea expozițională, numeroasele conferințe de specialitate și simpozioanele organizate, prilejuind ocazii de informare, de luare de contacte și de efectuare a unui schimb eficient de opinii între participanți. În centrul acestui program s-a situat cel de-al III-lea „Simpozion internațional de poliuretani", care a oferit participanților o privire de ansamblu asupra tehnologiilor moderne de obținere și prelucrare a poliuretanilor și de utilizare a acestora. Printre comunicările susținute, de un interes deosebit s-a bucurat „Utilizarea tioplastelor în construcții". Au fost organizate conferințe ale beneficiarilor privind noi produse sau procedee aplicate în sectoarele chimice, utilaj chimic, mașini pentru prelucrarea materialelor plastice, care au prilejuit dezbateri ample în cadrul grupelor de specialitate.

Spiritul de largă participare internațională și de înaltă valoare informativă, ca atribute binecunoscute ale Tîrgului de la Leipzig, permite să se întrevadă că ediția de toamnă din anul acesta va contribui, în actuala conjunctură economică mondială, la extinderea colaborării economice, la promovarea păcii și securității internaționale.

E. MARCU

* * *

GEORGETA M. GHERASIM
ION ZUGRĂVESCU

Compuși maleinimidici. I. maleinimide *N*-substituite: sinteză și proprietăți

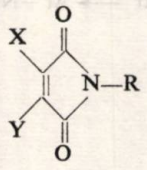
C.Z. 547.827

Prima parte din această serie prezintă chimia maleinimidelor N-substituite: metodele lor de sinteză și proprietățile fizice și chimice.

The first part of this series presents up to date the chemistry of N-substituted maleinimides: their properties and synthesis.

В первой части этой серии описывается химия и-замещенных малеинимидов: методы их получения и физические и химические свойства.

Maleinimidele N-substituite (I) fac parte din clasa imidelor ciclice ale acizilor α, β-nesaturați, sinteza lor fiind cunoscută încă din a doua jumătate a secolului al XIX-lea. Se constată totuși, că numai în ultimii ani studiul chimiei maleinimidelor a cunoscut



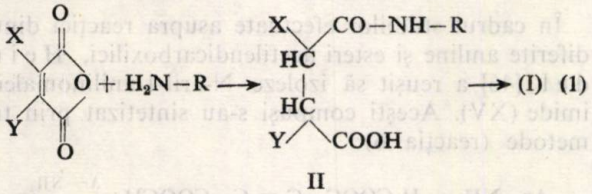
I

un progres deosebit datorită descoperirii numeroaselor aplicații farmacologice și industriale. Avînd în vedere importanța imidelor (I), autorii și-au propus o trecere în revistă a principalelor metode de sinteză si a proprietăților lor fizice și chimice.

I. Metode de sinteză a compușilor maleinimidici

Reacția anhidridei maleice cu derivați ai aminelor

Reacția anhidridei maleice cu amoniacul sau derivații săi are loc în două faze. Prima fază, un proces exoterm, se produce relativ ușor, prin

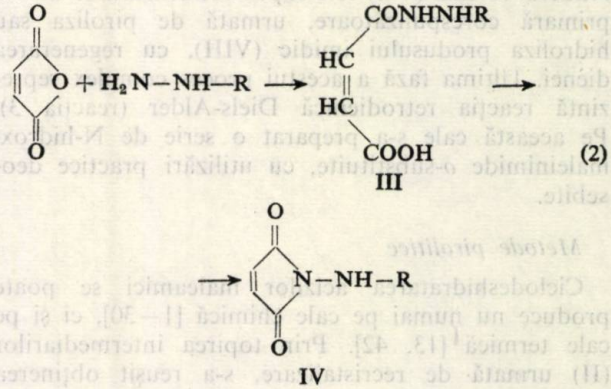


II

deschiderea ciclului anhidridic și formarea acidului maleamic (II) (reacția 1). A doua fază, un proces endoterm, are loc în prezența agenților de ciclodeshidratare, la temperatură ridicată, cu formarea maleinimidelor (I). Componenta aminică poate fi: amine aromatice sau alifatice primare, amine heterociclice, uree, tiouree, hidrazine, hidrazide, hidroxilamine etc. Grupările X și Y din structura anhidridei maleice de plecare studiate sînt: H, Cl, Br, F, Me, Et, Ph.

Sinteza compușilor (I) și (II) se bazează, în principal, pe metoda lui Searle [1, 2]. Drept agenți de ciclodeshidratare s-au utilizat: anhidrida acetică și CH_3COOK [3] sau CH_3COONa [1, 2, 4—6], CH_3COOH glacial [7—11], anhidrida trifluoracetică [3, 12], Ac_2O [13—15], SO_3, acid clorsulfonic, H_3PO_4, acizi sulfonici sau organofosforici în toluen [16], P_2O_5 [3], acid polifosforic [17, 18], N,N'-diciclohexilcarbodiimida [19, 20], HCl [21], H_2SO_4 [22], amestecuri de clorură de acetil—trietilamină [23, 24], Ac_2O-trietilamină [23—25], $SOCl_2$-trietilamină [26], toluen sau xilen [27, 28], dimetilformamidă [13, 29], sau simpla refluxare în amina de plecare [30]. Stabilirea condițiilor de reacție depinde de structura reactanților [1—30]. Studiile cinetice și spectrale au relevat faptul că temperaturile înalte și agenții ciclodeshidratanți puternici favorizează formarea izomerilor imidici (I).

Reacția anhidridei maleice cu hidrazine substituite duce la β-acriloilhidrazinele (III) care, sub influența agenților de ciclodeshidratare [1—30], produc maleinimidele (IV) [31—34] conform reacției (2):



III

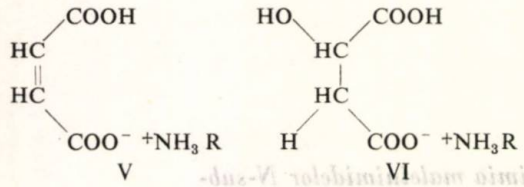
IV

Chim. GEORGETA GHERASIM și prof. dr. doc. ION ZUGRĂVESCU, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni"-Iași.

Din studiile efectuate s-a constatat că grupările *R* atrăgătoare de electroni favorizează formarea imidelor (IV), în condiţii specifice [31, 34].

Descompunerea sărurilor de amoniu ale acidului maleic

M e h t a [35] a obţinut maleinimide şi citraconimide prin descompunerea pirolitică a sărurilor de amoniu (V) sau (VI), dar randamentele au fost

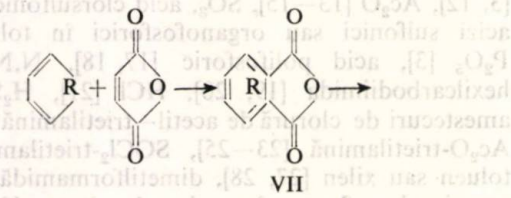


V VI

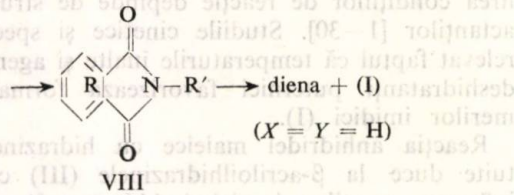
mici. Ulterior, s-a găsit o metodă de preparare a maleinimidelor cu puritate extrem de înaltă, prin încălzirea sărurilor aminelor primare ale acidului maleic, în prezenţa aburului supraîncălzit şi a unor mici cantităţi de H_3PO_4 [36]. E a r l [37] a sintetizat citraconimidă prin reacţia anhidridei citraconice cu acetat de amoniu, în CH_3COOH glacial la reflux. În general, această metodă duce la randamente mici şi necesită condiţii drastice.

Reacţia retrodienică Diels-Alder

O metodă specială de obţinere a maleinimidelor N-substituite care nu pot fi sintetizate din acizii (II), este reacţia retrodienică Diels-Alder. Principiul acestei metode constă în efectuarea reacţiei Diels-Alder între anhidrida maleică — filodienă — şi o dienă, ca: ciclopentadiena [38],



VII (3)



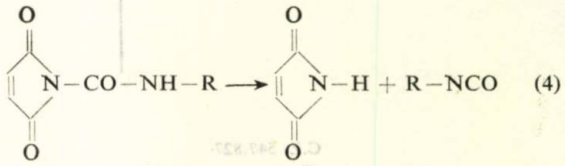
VIII

furan [39], antracen sau alte ciclopoliene [40, 41]. Aductul format (VII) este supus condensării cu amina primară corespunzătoare, urmată de piroliza sau hidroliza produsului imidic (VIII), cu regenerarea dienei. Ultima fază a acestui proces complex reprezintă reacţia retrodienică Diels-Alder (reacţia 3). Pe această cale s-a preparat o serie de N-hidroxi maleinimide *o*-substituite, cu utilizări practice deosebite.

Metode pirolitice

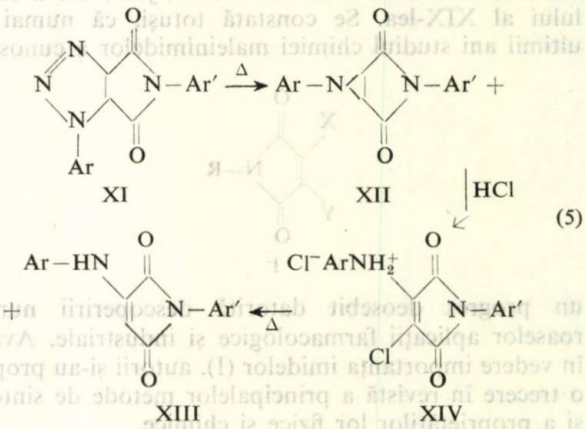
Ciclodeshidratarea acizilor maleamici se poate produce nu numai pe cale chimică [1—30], ci şi pe cale termică [13, 42]. Prin topirea intermediarilor (II) urmată de recristalizare, s-a reuşit obţinerea unor maleinimide cu randamente de 40—65%, astfel ca: N-piridil,-N-chinolil- şi N-alil-maleinimidele. Pentru mărirea conversiei, procesul s-a efectuat în atmosferă de azot, cu adaos de inhibitor de polimerizare, hidrochinonă.

Alţi cercetători [13], au supus N-carbamilmaleinimidele (IX) descompunerii pirolitice, dovedind formarea izocianaţilor (X) alături de maleinimidă, conform reacţiei (4).



IX X (4)

Cercetările efectuate asupra descompunerii pirolitice a triazolinelor (XI) au relevat o nouă cale de sinteză a N-aril-1-anilinomaleinimidelor (XIII) (reacţia 5) [43—45]. M u s t a f a [43] şi D a v i s [44] au arătat că piroliza compuşilor (XI) duce numai la aziridinele (XII). Făcînd comparaţie cu produsele de piroliză ale pirazolinelor izomere care dau atît derivaţi ciclici cît şi nesaturaţi, ar fi de aşteptat ca piroliza triazolinelor (XI) să dea rezultate similare.

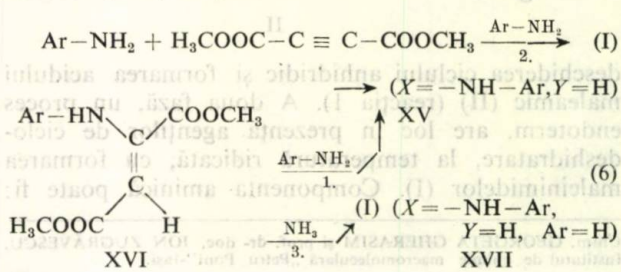


XI XII XIII XIV (5)

S-a constatat însă, că acest proces are loc numai în cazul în care Ar = Ph, Ar′ = Ph şi Ar = Ph, Ar′ = = C_6H_4Clp., ceea ce s-a dovedit pe cale analitică şi spectrală [45]. Transformarea aziridinelor (XII) în maleinimidele (XIII) s-a efectuat prin tratare cu HCl, urmată de piroliza sărurilor intermediare (XIV).

I. 5. Reacţia aminelor cu esteri acetilendicarboxilici

În cadrul studiilor efectuate asupra reacţiei dintre diferite aniline şi esteri acetilendicarboxilici, H e i n d e l [46] a reuşit să izoleze N-aril-1-anilinomaleinimide (XV). Aceşti compuşi s-au sintetizat prin trei metode (reacţia 6):



XVI XV XVII (6)

1. Piroliza anilinofumaraților (XVI), în prezența unui exces mare din anilină corespunzătoare.

2. Combinarea directă a esterului acetilendicarboxilic cu un exces mai mare din anilina corespunzătoare.

3. Amonoliza aducților (XVI) prin saturare cu amoniac gazos, în metanol la 0°C, ceea ce duce la derivații (XVII).

I.6. Metode oxidative

Încă din 1904 [47] se cunoaște procesul de oxidare a pirolului cu acid cromic, ducînd la maleinimidă. Recent, s-a observat că la oxidarea controlată a porfirinelor alchilate ce provin fie din surse naturale, fie din surse sintetice, se formează un număr mare de alchil maleinimide [48].

Prin fotooxidarea pirolului și a derivaților săi [49], s-a reușit izolarea maleinimidelor C-substituite, randamentul depinzînd de timpul de reacție și de natura solventului utilizat.

Kurtin [50] a preparat metilvinilmaleinimida, prin fotooxidarea bilirubinei, efectuînd un studiu amplu pentru elucidarea mecanismului.

I.7. Alte metode

Maleinimide cu proprietăți bactericide avînd puritate înaltă s-au obținut [51] prin dehidrohalogenarea clor-succinimidelor. Diclor-N-fenilmaleinimida [52] s-a preparat din diclorură de diclorfumaril și anilină sau din tetraclor-N-fenilsuccinimidă și trietoxifosforil. Hidroliza tetraclor-N-fenilpirolilor [53] duce la diclor--N-fenilmaleinimide. Compuși maleinimidici cu structură mai complicată au fost preparați prin tratarea acizilor 2-hidroxibenzindolchinon-3-carboxilici cu HBr, în acid acetic [54].

Utilizînd maleinimida de sodiu sau potasiu și halogenuri organice sau anorganice, Bartnik [55] a obținut o serie de maleinimide inaccesibile prin alte metode, avînd aplicații practice multiple.

II. Proprietățile fizice ale maleinimidelor N-substituite

Cîteva proprietăți termodinamice

Maleinimidele alifatice inferioare sînt lichide distilabile; cele alifatice superioare și cele aromatice sînt substanțe solide, cu puncte de topire fixe. Starea de agregare și solubilitatea compușilor (I) depind de structura lor specifică [5, 6].

S-au efectuat puține studii asupra proprietăților termodinamice ale maleinimidelor. S-a constatat însă, că în cazul maleinimidei (I) ($X = Y = R = H$) moleculele sînt asociate în perechi, prin legături de hidrogen.

$$>C=\ddot{O}:\ldots H-N<$$

Structura cristalină și alte date structurale

Există puține date în literatură despre structura cristalină a compușilor (I) și (II). Cercetările de difracție cu raze X, efectuate pe cîțiva acizi (II), au relevat faptul că moleculele sînt aproape plane, iar unghiurile dintre legături și lungimile legăturilor chimice prezintă valori normale [56]. Structura ciclului imidic se presupune a fi axială, coplanară, caracterizată printr-o simetrie C_{2v} [57]. În cazul N-alchil-maleinimidelor, legătura N-R și orbitalul atomului de azot care conțin cei doi electroni neparticipanți, se află de o parte și de alta a planului ciclului imidic. Pentru N-arilmaleinimide, planul grupei aromatice este rotit cu un anumit unghi față de planul ciclului imidic. Pentru a studia posibilitatea unei reacții în stare excitată, s-au calculat orbitalii moleculari Hückel ai maleinimidelor alături de diagramele moleculare [58].

Proprietăți spectrale

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară pentru hidrogenul imidic N—H [37, 47] prezintă semnale variabile (δ între 8—12 p.p.m.), în funcție de natura substituenților X și Y din compușii (I) ($R = H$). Pentru maleinimidele N-substituite [5, 6, 10, 14, 24, 26, 31, 34, 37, 47, 59—61], protonii olefinici din ciclu dau un singlet în regiunea nesaturată (δ între 6—7 p.p.m.), restul semnalelor din spectru fiind atribuite protonilor din substituenți. Corelațiile efectuate între deplasările chimice ale protonilor vinilici și constantele Hammett pe 13 N-fenilmaleinimide [59], au relevat existența conjugării între ciclul aromatic și cel imidic.

Spectrele în infraroșu ale maleinimidelor [5, 6, 47, 62—64], în stare cristalină sau în soluție, depind de natura substituenților, de factorii sterici și de natura solventului în care se efectuează determinarea. Cu mici variații, principalele vibrații ale compușilor (I) sînt: 3100 cm^{-1}(ν_{CH}), 1700 și 1770 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 1400 și 1120 cm^{-1} (ν_{CNC}), 1395 cm^{-1} ($\delta_{C=O}$), 940 cm^{-1} (vibrația ciclului imidic), 830 cm^{-1} ($\delta_{C=C}$), 690 cm^{-1} ($\delta_{C=O}$).

Spectrele de absorbție în ultraviolet [3, 6, 47, 57, 58, 62, 64—66] prezintă, în principal, două maxime cu extincții diferite, la circa 250 și 300 nm.

Analiza spectrometrică de masă [58] a fost utilizată pentru stabilirea unor criterii cu ajutorul cărora se pot distinge maleinimidele de izomerii lor. Studiile efectuate [10, 47, 60] au arătat că natura substituenților influențează procesul de descompunere a ionilor pozitivi.

Cîteva lucrări se ocupă de cercetări în domeniul spectrelor cu raze X [47, 56], a spectrelor de fluorescență și fosforescență [58, 64] și a dispersiei rotatorii optice și dicroismului circular [47] pentru compușii (I).

Alte proprietăți

Cercetările cromatografice efectuate pe maleinimidele (I) [6, 66] au evidențiat diferențierile existente între compușii (I) și (II). Analiza polarografică [67] s-a aplicat pe un set de maleinimide, cercetîndu-se pentru fiecare compus potențialul de semiundă specific.

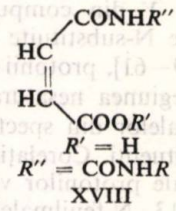
III. Proprietăţile chimice ale maleinimidelor N-substituite

Reacţii cu deschiderea ciclului maleinimidic

Hidroliza alcalină [47, 68] transformă maleinimidele în acizii (II), cinetica de reacţie fiind de ordinul 2, la pH = 7—9. S-au calculat [68] entropiile şi entalpiile de activare pentru acest proces, arătîndu-se că ele depind de natura substituentului R.

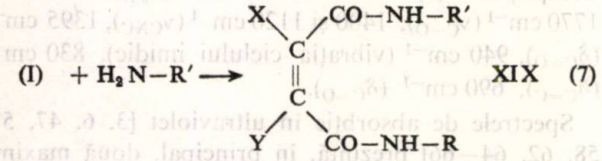
Reacţia cu hipocloriţii [47] produce un aranjament curios la 2,6-dioxo-2,3-dihidro-3-oxazină, dar procesul intim nu a fost elucidat complet.

În anumite condiţii, maleinimida (I, $X = Y = R = H$) [47] şi N-carbamilmaleinimidele [13], reacţionează cu alcoolii producînd derivaţii ester-amidici (XVIII), cu randamente maxime în cazul în care R' reprezintă o grupă cu caracter electrofil.



XVIII

În reacţia maleinimidei cu aminele [47], deschiderea ciclului imidic are loc aparent în prima fază, urmată apoi de polimerizare. Amonoliza ciclului imidic din compuşii alifatici [66, 69, 70] este condiţionată de prezenţa apei, produsele de reacţie fiind diamide maleice (XIX) (reacţia 7).



XIX (7)

Toate aceste procese şi-au găsit utilizări complexe în biologie.

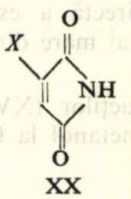
În studiul efectuat asupra comportării unor maleinimide faţă de tiourei [71] şi *o*-amino(tio)fenoli [72], s-a constatat că se produc două reacţii: adiţia la legătura dublă şi scindarea ciclului imidic cu formarea iminotiazolidonelor şi, respectiv benzotiazinil derivaţilor. În mod asemănător, reacţia aminelor cu izocianaţi şi maleinimide conduc la hidantoine [73].

În condiţii specifice, reactivii Grignard [74, 75] acţionează destructiv asupra maleinimidelor dînd produse amidocetonice nesaturate (Cap. III. 4.).

Reacţii la atomul de hidrogen imidic

Ionizarea şi substituţia cu metalele

În general, imidele (XX) sînt considerate acizi slabi, $pK_a = 7$ [47], datorită flancării grupei NH cu două grupe carbonilice. Ca urmare, există posibilitatea metalării compuşilor (XX), proces asemănător

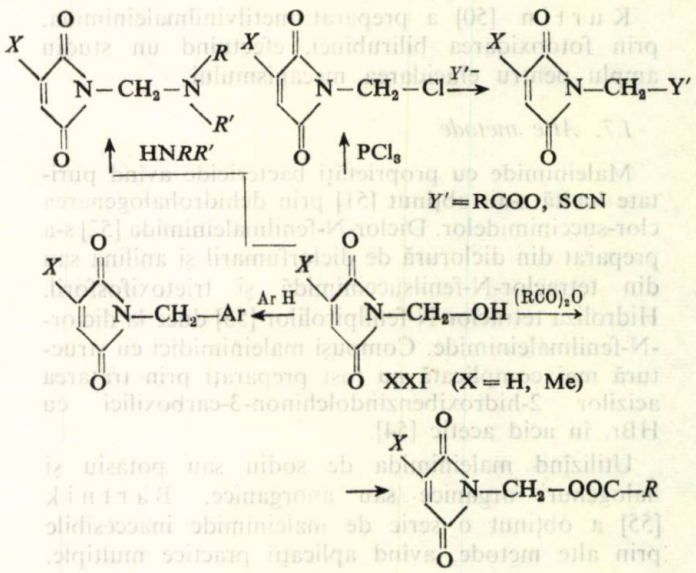


XX

cu al ftalimidelor [47]. Prin tratarea citraconimidei cu Ag_2O [37] sau a maleinimidei cu $HgCl_2$ sau $AgNO_3$ [76], se formează sărurile corespunzătoare, utilizate în sinteza altor compuşi maleinimidici cu aplicaţii practice deosebite.

Reacţii de condensare

Compuşii (XX) se condensează cu formaldehida [37, 38], la pH = 5, dînd N-metilol maleinimidele (XXI) de la care se poate obţine o diversitate mare de produse (schema 1):

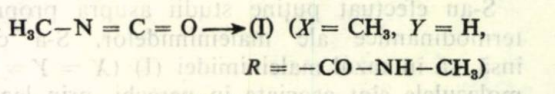


Schema 1.

Maleinimida reacţionează cu cloroformiatul de etil ducînd la N-carbetoximaleinimida ce prezintă numeroase aplicaţii în sinteza copolimerilor cu activitate antitumorală [70].

Reacţii de adiţie

Citraconimida (XX, X = CH_3) reacţionează cu metilizocianatul dînd N-metilamida (XXII) [37], conform reacţiei (8):



XXII (8)

$X = CH_3$

N-Acilarea

N-Acilarea maleinimidei are loc în prezenţa catalizatorilor acizi [77] asemănător proceselor de acilare clasice. Topirea unui amestec de maleinimidă şi stearat de izopropenil dă naştere la maleinimida stearilată.

Reacții de substituție la atomii de carbon ai ciclului imidic

Reacții de halogenare

Acțiunea halogenilor asupra maleinimidei se cunoaște de mult timp [47]. Dacă în cazul maleinimidei reacția se produce numai pînă la dibrommaleinimidă, în procesul cu apa de brom, citraconimida [37, 47] duce la două produse: una de adiție și alta de substituție. Cea mai bună metodă de obținere a derivaților dicloruraţi [60, 78] este tratarea maleinimidelor (I, $X = Y = H$) cu $SOCl_2$ în piridină. Mecanismul acestei reacții [60] a fost elucidat pe cale spectrală, punîndu-se în evidență apariția unor săruri de piridil.

Reacția Meerwein

În prezența clorurii de cupru, maleinimidele (I, $X = Y = H$) pot fi arilate cu săruri de diazoniu, conform reacției (9) [65, 79]:

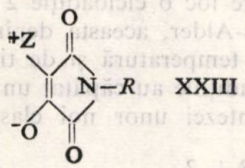
$$\underset{X=Y=H}{(I)} + ArN_2Cl \longrightarrow \underset{X=Ar,\ Y=H}{(I)} \longrightarrow \underset{X=Y=Ar}{(I)} \qquad (9)$$

Studiindu-se mecanismul reacției Meerwein, s-a constatat că prin introducerea substituenților atrăgători sau respingători de electroni în poziția para, randamentele descresc în ordinea: NO_2> halogen > >H> alchil >OCH_3. Pe această cale s-au sintetizat cîteva fungicide [79].

Reacții de substituție ale halomaleinimidelor

Chimia halomaleinimidelor, mai ales a derivaților cloruraţi (I, $X = Y = Cl$) a căpătat un interes deosebit. Procesele au loc în mediu bazic, cu producerea compușilor monosubstituiți (I, $X = Cl$, $Y = R'$) sau disubstituiți (I, $X = Y = R'$). Din categoria grupelor R' s-au studiat: $-NHR$ și $-NHNHR$ [4], $-N_3$ [43,45], $-NR_3^+$, $-CN$, $-SO_2R$ [80], $-OR$ [4, 60, 81], $-SR$ [81, 82], $-NO_2$ [83], $-SSCNMe_2$ [84], radicalul R fiind reprezentat prin grupe alifatice, cicloalifatice, aromatice sau heterociclice. Produsele clorurate și-au găsit numeroase aplicații: fungicide, coloranți.

Tratarea diclormaleinimidelor cu amine terțiare [7], duce la o nouă clasă de imide, 4-oxi-3-maleinimidilbetaine (XXIII), utilizate ca bactericide, agenți antiparazitici și agenți care reduc colesterolul din sînge.

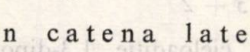


XXIII

Reacții în catena laterală

Reacțiile în catena laterală R din maleinimidele (I) sînt extrem de numeroase, parte din ele fiind deja amintite [37, 38].

Cuaternizarea maleinimidelor (XXIV) cu iodură de metil, furnizează săruri de amoniu care se folosesc la prepararea schimbătorilor de ioni și ca agenți



(I) ($X = Y = H$, $R = -Q-NEt_2$)

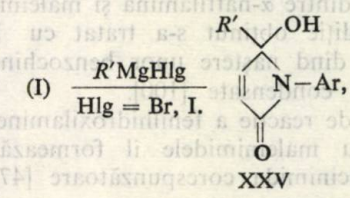
XXIV

antistatici [42]. Coloranți reactivi pe fibre s-au sintetizat din metilolmaleinimidă și compuși antrachinonici [85]. Esteri maleinimidici rezultă fie din N-metilolmaleinimidă și anhidride acide [86], fie din clorura *p*-maleinimidobenzoiică și bisalcooli [87], fie din acid *m*-maleinimidobenzoic și $(Bu)_2SnO$ [88], fie din N-metilolmaleinimidă și acizi carboxilici [89]. Acești esteri sînt utilizați ca insecticide și comonomeri [90, 91].

Reacții de adiție

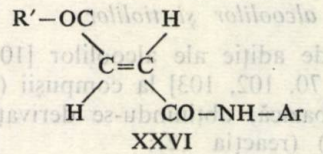
Reacții la grupa carbonilică

Acțiunea reactivilor Grignard asupra maleinimidelor a produs cîteva discuții interesante [74, 75]. Reacția N-fenil, N-*p*-tolil și N-*p*-Anisil-maleinimidelor cu bromura de fenilmagneziu și cea a N-*p*-tolilmaleinimidei cu iodura de fenilmagneziu duce la izomerul *cis* (XXV). Pe de altă parte, reacția N-*p*-clorfenilmaleinimidei cu bromura de fenilmagneziu și cea a N-fenilmaleinimidei cu bromura de *p*-tolilmagneziu produce izomerul *trans* (XXVI) alături de forma *cis*. Procesul s-a explicat pe baza caracterului nucleofil al reactivilor Grignard (reacția 10) [75]:



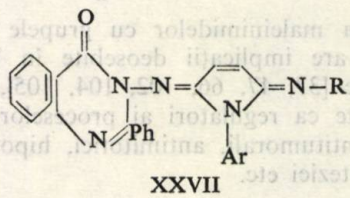
XXV

(10)



XXVI

În anumite condiții, s-a constatat că grupa carbonilică din N-aril-maleinimide participă la reacții de condensare cu amine aromatice sau hidrazine cu formarea compușilor (XXVII) din aminochinazolone [92].



XXVII

Reacții de reducere

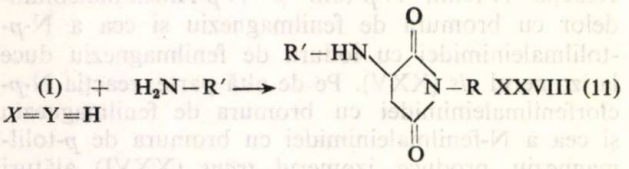
Reacția de hidrogenare în prezența platinei și de reducere electrolitică la catodul de nichel, în H_2SO_4 diluat, a maleinimidei [47] duce la randamente bune în succinimidă. În cazul maleinimidelor (I, $X = Y = CH_3$, $R = -O-CH_2-Ph$) [93], hidrogenarea completă cu carbonat de stronțiu paladizat produce N-hidroxisuccinimida, dar s-a reușit și reducerea parțială la hidroximaleinimida (I, $X = Y = CH_3$, $R = OH$), cînd s-au utilizat cantități echimoleculare de reactanți. Încercînd reducerea Bechamp a grupării nitrice din N-*m*-nitrofenil- și N-*p*-nitrofenilmaleinimide [94], s-a observat formarea succinimidelor corespunzătoare.

Reacţii de adiţie la legătura dublă a maleinimidelor

Datorită flancării cu două grupe carbonilice, maleinimidele posedă o dublă legătură cu densitate mică de electroni, legătură ce devine susceptibilă la atacul unei varietăţi foarte mari de reactanţi nucleofili, participînd şi la reacţii de cicloadiţie.

a. *Adiţia aminelor şi a derivaţilor lor*

Maleinimidele (I) adiţionează amoniac [69], amine primare [69, 70, 95, 96], piperazină [70], aminoacizi, pirolidină [95], piperidină [47, 95], aziridină [97], pirazoli, imidazoli [98], benzimidazoli [99], cu formarea derivaţilor succinimidici (XXVIII), conform reacţiei (11):

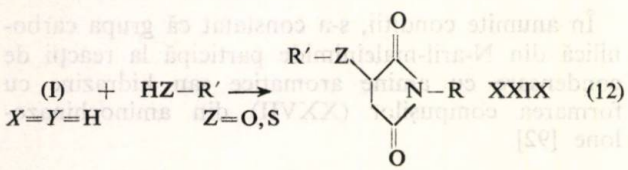


Reacţia are loc în solvenţi anhidri, cu sau fără catalizator acid, implicînd o cinetică de ordinul 2 [96]. În procesul dintre α-naftilamină şi maleinimide, produsul de adiţie obţinut s-a tratat cu $NaNO_2$ în CH_3COOH, dînd naştere unor benzochinoxaline cu patru cicluri condensate [100].

Produsul de reacţie a fenilhidroxilaminei şi hidroxilaminei cu maleinimidele îl formează 2-(hidroxilamino)succinimida corespunzătoare [47].

b. *Adiţia alcoolilor şi tiolilor*

Reacţiile de adiţie ale alcoolilor [101] şi tiolilor [37, 47, 66, 70, 102, 103] la compuşii (I) se produc în cataliză bazică, obţinîndu-se derivaţii succinimidici (XXIX) (reacţia 12):

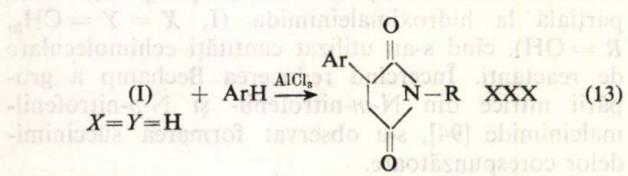


Interacţiunea maleinimidelor cu grupele —SH din mercaptani are implicaţii deosebite în biologie şi farmacologie [37, 47, 66, 102, 104, 105], produsele fiind utilizate ca regulatori ai proceselor biologice, ca agenţi antitumorali, antimitotici, hipotensivi, diuretici, anestezici etc.

c. *Adiţia altor combinaţii chimice*

Bromurarea citraconimidei furnizează un amestec de 2-brom-3-metilmaleinimidă şi 2,3-dibrom-3-metilsuccinimidă [47], pe cînd clorurarea în prezenţa luminii solare produce numai derivatul diclorurat [37].

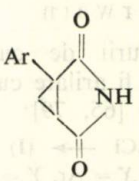
În prezenţa catalizatorilor Friedel-Crafts [106], hidrocarburile aromatice adiţionează la maleinimidele (I) dînd produse succinimidice (XXX) (reacţia 13):



Prin adiţia esterilor fosforoditionici la imidele (I) [107], s-a reuşit sinteza tiofosfatosuccinimidelor ce-şi găsesc utilizări practice ca insecticide, fungicide, plastifianţi, agenţi de flotare, etc. Recent [108], s-a găsit că acizii sulfinici aromatici se adiţionează la maleinimide; pe această cale s-a preparat o nouă clasă de polimeri termostabili. Prin reacţia dintre maleinimidă şi dibenzil-4,4'-diizocianat, s-a obţinut un nou compus de adiţie [109].

d. *Cicloadiţii 1, 2*

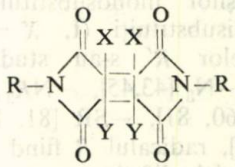
Prin adăugarea clorurii de trimetilsulfoxoniu la o suspensie de hidrură de sodiu, urmată de introducerea 1-arilmaleinimidei şi refluxare, produsul final s-a constatat a fi ciclopropanimida (XXXI) [110].



XXXI

e. *Cicloadiţii 2 + 2*

Fotodimerizarea maleinimidelor (I) duce la produsele (XXXII). Studiile cinetice [111] au relevat faptul că dimerizarea se produce în stare excitată triplet, debutul reacţiei fiind absorbţia unei cuante de lumină de către o moleculă de reactant, urmată de adiţia stării triplet la o moleculă în stare fundamentală. Fotocicloadiţia etilenei [112] şi 1,3-dimetiluracilului [113] la maleinimidele (I) produce derivaţi de tipul:



R = H, Ph, C_6H_{11}, C_4H_9

X = Y = H, CH_3, Cl, Br

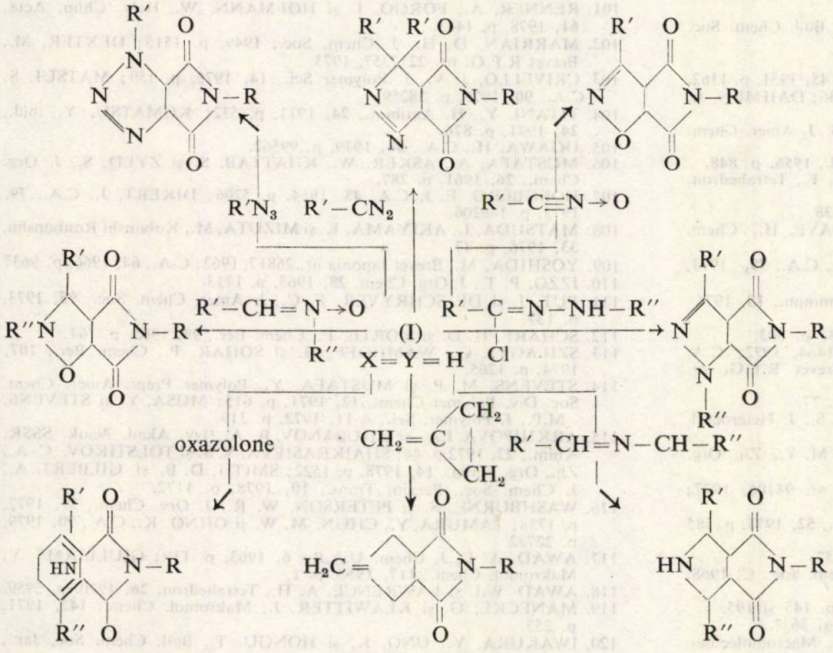
XXXII

Un proces interesant îl reprezintă fotoadiţiile imidelor (I) la compuşi aromatici: benzen, alchilbenzeni, anisol [114, 115]. Adiţia se produce în două trepte: iniţial are loc o cicloadiţie 2 + 2, urmată de un proces Diels-Alder, aceasta depinzînd de natura reactanţilor, de temperatură şi de timpul de reacţie [114]. Fotocicloadiţiile au căpătat un interes deosebit în domeniul sintezei unor noi clase de poliimide.

f. *Cicloadiţii 3 + 2*

Reacţiile de cicloadiţie 1,3-dipolare (3 + 2) se produc între doi componenţi: un dipol 1,3 şi un dipolarofil. În cazul în care sînt utilizate maleinimidele (I) drept dipolarofili, rezultatul final al reacţiei îl reprezintă doi heterocicli pentaatomici condensaţi. Printre dipolii 1,3 studiaţi, se numără: azidele [43—45, 116], diazoalcanii [43, 117], diazocetonele [118], nitronele [119—121], sidnonele [122], nitriliminele [123], nitriloxizii [124], metilenciclopropanul

[125], ilidele [126], nitrozaminele [127], piridinoalcanii [128], hidrazonele [129], aldiminele [130] şi aldazinele [131]. Cîteva exemple de cicloadiţii 3 + 2 sînt prezentate în schema 2.

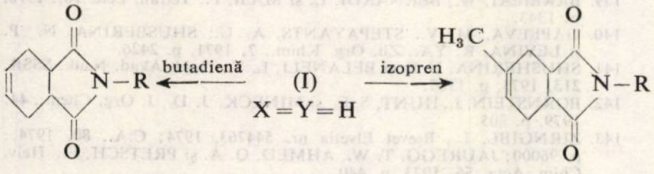


Schema 2

Aplicarea reacţiilor de cicloadiţie 1,3-dipolare pe monomeri bifuncţionali, a dus la sintetizarea unor noi clase de polimeri heterociclici termostabili, avînd nenumărate utilizări practice.

g. *Cicloadiţii 4 + 2 (Diels-Alder)*

Datorită caracteristicilor legăturii duble, maleinimidele (I) participă la reacţii de cicloadiţie Diels-Alder, ca dienofile. Cel de-al doilea reactant îl reprezintă o dienă conjugată care poate fi o hidrocarbură alifatică sau cicloalifatică nesaturată. Cîteva procese 4 + 2 au fost amintite [114, 115]. Printre dienele studiate pînă în prezent în reacţia cu compuşii (I) se numără: butadiena, izoprenul [132], acetilenele [133], ciclopentadienele [134], furanul [135], tiofenii [136], benzotiofenona [137], fenciclona [138], tosilazociclohexenele [139], pironele [140], piridona [141] etc. Schema 3 prezintă cîteva exemple din această clasă de reacţii:



Schema 3

Cercetările efectuate [133—142] au arătat că cicloadiţiile se produc după o stereochimie specifică. Depinzînd de natura reactanţilor, s-au izolat structuri endo, exo sau anti. Procesele Diels-Alder aplicate pe compuşi bifuncţionali [134], duc la noi polimeri termostabili. Recent, s-au descoperit noi tipuri de cicloadiţii ale maleinimidelor producînd spiroderivaţi cu structură complexă [143—145].

Complecşi organici ai maleinimidelor N-substituite

Maleinimidele (I, X = Y = H) posedă cel puţin patru centre prin care pot forma legături de hidrogen. Într-adevăr, maleinimida formează un complex 1 : 1 cu resorcinolul, prin transfer de sarcină [38], şi doi complecşi 1 : 1 şi 2 : 1 — cu chinolul [146]. Structuri asemănătoare au fost descoperite şi în cazul aminelor terţiare [69, 147], a clorurii de zinc [148] sau a dimetilaminostilbenilor [149]. Dacă se iradiază amestecurile de reacţie ce conţin aceşti complecşi [38, 146, 148—150], se obţin derivaţi ciclobutancarboxilici sau polimeri succinimidici.

IV. Concluzii

Depinzînd de scopurile finale ale maleinimidelor, sinteza acestor compuşi a fost realizată prin nenumărate metode, principalele fiind ciclodeshidratarea acizilor maleamici intermediari. Datorită caracterului lor nesaturat, maleinimidele N-substituite participă la numeroase reacţii chimice, polimerizări şi copolimerizări, furnizînd produse cu importante aplicaţii în diferite domenii de activitate: agricultură, farmacologie, biologie, chimie analitică, industrie electronică, forestieră, aerospaţială, aeronautică etc.

Bibliografie

1. SEARLE, N. E., Brevet S.U.A. nr. 2444536, 1948; C.A., **42**, 1948, p. 7340.
2. ARNOLD, H. W. şi SEARLE, N. E., Brevet S.U.A. nr. 2462835, 1949; C.A., **43**, 1949, p. 4421.
3. RODERICK, W. R., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 1710.
4. AUGUSTIN, M. şi KOEHLER, M., J. Prakt. Chem., **316**, 1974, p. 113.
5. RAMOS, J. G. şi BARRALES-RIENDA, J. M., An. Quim. **73**, 1977, p. 139.
6. BARRALES-RIENDA, J. M. şi RAMOS, J. G., J. Fluorine Chem., **9**, 1977, p. 293.
7. SHAPIRO, S. L., FREEDMAN, L. şi KARTEN, M. J., Brevet S.U.A. nr. 3129225.
8. UMIO, S., KARIYONE, K. şi NISHIDA, M., Brevet Japonia nr. 11893, 1970; C.A., **73**, 1970, p. 45162.
9. STURM, E. şi MENASSE, R., Brevet R.F.G. nr. 2215787, 1972.
10. RELLES, R. H. şi SCHLUENZ, R.W., J. Org. Chem., **37**, 1972, p. 1742.
11. OKADA, K. şi NAGAO. M., Brevet Japonia nr. 19544, 1972; C.A., **77**, 1972, p. 101577.
12. RODERICK, W. R., J. Org. Chem., **28**, 1963, p. 2018 şi **29**, 1964 p. 745.
13. TAWNEY, P. O., SNYDER, R. H. şi BRYAN, C. E., J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 56.
14. SAUERS, C. K., ibid, **34**, 1969, p. 2275.
15. BENTZ, F., Brevet R.F.G. nr. 1545834, 1974.
16. * * * Brevet Olanda nr. 6412344, 1965; C.A., **63**, 1965, p. 8260.
17. * * * Brevet Olanda nr. 6607185, 1966; C.A., **67**, 1967, p. 73395.
18. TAKATORI, Y. şi HASEGAWA, T., Brevet Japonia nr. 98960, 1978; C.A., **90**, 1978, p. 38680.
19. PAUL, R. şi KENDE, A. S., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 4162.
20. TROMMER, W. şi HENDRICK, M., Synthesis, **8**, 1973, p. 484.
21. SHIGEMATSU, T., YOSHIDA, K. şi AIZAWA, H., Brevet Japonia nr. 98958, 1978; C.A., **90**, 1978, p. 72045.
22. BAUMANN, M. şi BOSSHARD, H., Brevet R.F.G. nr. 2233889, 1973.
23. COTTER, R. J., SAUERS, C. K. şi WHELAN, J. M., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 10.
24. PYRIADI, T. M. şi HARWOOD, H. J., ibid., **36**, 1971, p. 821.
25. SAUERS, C. K. şi COTTER, R. J., Brevet S.U.A. nr. 3018290, 1962.
26. PYRIADI, T. M. J. Org. Chem., **37**, 1972, p. 4184.
27. CUBBON, R. C. P., Polymer, **6**, 1965, p. 419.
28. ABRAMYAN, R. K., FILIPICEV, G. F. şi EVSTIGNEEV, V. I., Ucheb. Zap. Yaroslav. Tekhnol. Inst., **27**, 1971, p. 161.
29. HOLUB, F. F., Brevet R. F. G. nr. 2020843, 1970; C.A., **74**, 1971, p. 54646.
30. UMIO, S. şi NISHIDA, M., Brevet Japonia nr. 05454, 1971; C.A., **74**, 1971, p. 141514.
31. RUBINSTEIN, H., SKARBEK, J. E. şi FEUER, H., J. Org. Chem., **36**, 1971, p. 3372.
32. GOLDIN, G. S. Brevet U.R.S.S. nr. 342858, 1972.
33. AUGUSTIN, M. şi REINEMENN, P., Z. Chem., **13**, 1973 p. 214.

34. RUBINSTEIN, H. şi PARNAROUSKIS, M., J. Org. Chem., **38**, 1973, p. 216.
35 MEHTA. N. B., PHILLIPS, A. P. şi BROOKS, R. E., J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 1012.
36. * * * Brevet Anglia nr. 1187167, 1970.
37. EARL, R., CLOUGH, W. şi TOWNSEND, L., J. Heterocycl. Chem., **15**, 1978, p. 1479.
38. TAWNEY, P. O., SNYDER, R. H. şi CONGER, R. P., J. Org. Chem. **26**, 1961, p. 15.
39. NARITA, N., TERAMOTO, T. şi OKAWARA, M., Bull. Chem. Soc. Jap., **44**, 1971, p. 1084.
40. TITLE, M., Brevet Franţa nr. 2031538, 1970.
41. PRILL, E. J., Brevet S.U.A. nr. 2524136, 1950; C.A., **45**, 1951, p. 1162.
42. PYRIADI, T. M., Diss. Abstr. Int. B. **31**, 1970, p. 1836; DAHMEN, A. şi JAKOB, F., Brevet R.F.G. nr. 2100440, 1972.
43. MUSTAFA, A., ZAYED, S. M. S. D. şi KHATAB, S., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 145.
44. DAVIS, S. J. şi RONDESVEDT, C. S., Chem. & Ind., **1956**, p. 848.
45. AWAD, W. I., OMRAN, S. M. A. R. şi NAGIEB, F., Tetrahedron, **19**, 1963, p. 1591.
46. HEINDEL, N. D., J. Org. Chem., **35**, 1970, p. 3138.
47. HARGREAVES, M. K., PRITCHARD, J. G. şi DAVE, H., Chem. Revs., **70**, 1970, p. 439.
48. GILWEE, M. J., ROSER, R. V. şi PARKER, J. A., C.A., **79**, 1973, p. 5965.
49. QUINSTAD, C. B. şi LIGHTNER, D. A. Chem. Commun., **18**, 1971 p. 1099.
50. KURTIN, W. E., Photochem. Photobiol., **27**, 1978, p. 503.
51. UMIO, S. şi KARIYONE, K., Brevet Japonia nr. 01464, 1972; C.A. **76**, 1972, p. 99365; JAKOB, W. şi MEYER, K. Brevet R.F.G. nr. 2720311, 1978.
52. KLUG, H. şi KUCHINKA, K., Ann., **677**, 1964, p. 77.
53. KHADDEM. H. E., KEMLER, L. A. si SADANY, S., J. Heterocycl. Chem., **9**, 1972, p. 1413.
54. SHAKNOVICH, A. I. SALOV, B. B. şi GORELIK, M. V., Zh. Org. Khim., **14**, 1978, p. 2235.
55. BARTNIK, T. şi PENECZEK, P., Brevet Polonia nr. 94106, 1977; C.A., **90**, 1978, p. 168373.
56. PRASAD, S. M. şi MANDEL, D. K., Indian J. Phys., **52**, 1978, p. 585 şi 583.
57. MATSUO. T. Bull. Chem. Soc. Jap. **38**, 1965 p. 557.
58. BENTLEY, T. W. şi JHONSTONE, R. A. W, J. Chem. Soc., C, 1968, p. 2354.
59. NATHAN, J. P., Rev. Soc. Quim. Mex. **16**, 1972, p. 145 şi 195.
60. RELLES, H. M., J. Org. Chem. **37**, 1972, p. 3630 şi 3637.
61. CAMPA, J. J. G. şi BARRALES-RIENDA, J. M., Macromolecules, **10**, 1977, p. 989 şi J. Macromol. Sci. Chem., A-**11**, 1977, p. 267.
62. BASSIGNANA, P., COGROSSI, C. şi MATTIOT, G., Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 809.
63. UNO, T. şi MACHIDA, K., Bull. Chem. Soc. Jap., **35**, 1962, p. 276; MATSUO T., ibid., **37**, 1964, p. 1844
64. SEISKAR, C. J. şi McGLYNN, S. P., J. Chem. Phys., **55**, 1971, p. 4337.
65. RONDESTVEDT, C. S., KALM, M. L. şi VOGL, O., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 6115.
66 GODIN, J. şi LE BERRE, A. Bull. Soc. Chim. France, **10**, 1968, p. 4210.
67. NEMECKOVA, A., MATUROVA, M. şi PERGAL, M., Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 1961, p. 2749; AUGUSTIN, M. şi KOEHLER, M, J. Prakt Chem., **315**, 1973, p. 717.
68. MATSUI, S. şi AIDA, H., J. Chem. Soc., Perkin Trans., **12**, 1978, p. 1277.
69. SHEREMETEVA, T. V., LARINA, G. N. şi ZENEVSKAYA, M. G., J. Polymer Sci., C-**16**, 1967, p. 1631; FĂRCAŞIU, M., Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970, p. 253.
70. BUTLER, G. B. şi ZAMPINI, A., J. Macromol. Sci. Chem., A-**11**, 1977, p. 491.
71 MARRIAN, D. H., J. Chem. Soc., 1949, p. 1797.
72. ROMANENKO, V. şi KULCHITSKAYA, N., Khim. Khim. Tekhnol., **15**, 1972, p. 1361.
73. ROTTMAYER, L., Brevet R.F.G. nr. 2722513, 1978; C.A., **90**, 1979, p. 103961.
74. QUEEN, A. şi REIPAS, A., J. Chem. Soc., C, 1967, p. 245.
75. AWAD, W. I. şi ISMAIL, M. F., J. Chem. U.A.R., **14**, 1971, p. 141.
76. SCHWARTZ, A. L. si LERNER, L. M., J. Org. Chem., **39**, 1974, p. 21
77. ROTHMAN, E. S., SEROTA, S. şi SWERN, D. ibid., **29**, 1964, p. 646.
78. RELLES, H. M., Brevet R.F.G. nr. 2306106, 1973.
79. OKADA, K. şi NAGAO, M., Brevet Japonia nr. 35259, 1971; C.A., **76**, 1972, p. 14140.
80. KARTEN, M., SHAPIRO, S. şi ISAACS, E., J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 2657.
81. LYNCH, D. şi CROVETTI, A., J. Heterocycl. Chem., **9**, 1972, p. 1027; RELLES, R. M. şi SCHLUENZ, R. W., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. **11**, 1973, p. 561.
82. UMIO, S., KARIYONE, M. şi NISHIDA, M., Brevet Japonia nr. 25286, 1970; C.A., **74**, 1971, p. 3605; GRUENZEL, H. şi DIETZ, H. Brevet R.F.G. nr. 76122, 1970.
83. SOHLER, E. şi RAPOS, P., Brevet Cehoslovacia nr. 151266, 1973; C.A., **81**, 1974, p. 25413.
84. KONECNY, V. şi RAPOS, P., Brevet Cehoslovacia nr. 148162, 1973; C.A., **79**, 1973, p. 104967.
85. RANDALL, D. şi NICKELS, W., Brevet S.U.A. nr. 3505351, 1970; ZAHN, H., Brevet R.F.G. nr. 2623361, 1977; C.A., **88**, 1978, p. 91043
86. TAWNEY, P. O., Brevet S.U.A. nr. 2790787, 1957.
87. HOLUB, F. F. şi EMMERICK, C., Brevet R.F.G. nr. 2019396, 1971.
88. ZYKOVA, S. K. şi NAUMOVA, J. V., Metody Poluch. Khim. Reactiv. Prep., **22**, 1970, p. 32.
89. BROWN, A. G. şi SMALE, C., Brevet R.F.G. nr. 2058012, 1971; KAWANAMI, T., Brevet Japonia, nr. 21099, 1972; C.A., **77**, 1972, p. 88286.
90. BIBA, A. D. şi ROSITSKII, A. A., Brevet U.R.S.S. nr. 418471, 1974
91. IWATA, K. şi HARA, S., Brevet Japonia nr. 132071, 1974; C.A., **83**, 1975, p. 60623.
92. ANWAR, M. şi FAHMY, M., Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 1085
93. AMES, D. E. şi GRAY, T. F., J. Chem. Soc., 1955, p. 631.
94. MEDVEDEVA, V. S. şi BELOTSVETOV, A. V., Zh. Org. Khim., **8**, 1972, p. 1335
95. SHARPLESS, N. şi FLAVIN, M., Biochemistry, **5**, 1966, p. 2963.
96. SHEREMETEVA, T. şi LARINA, G., Izv. Akad. Naumk. S.S.S.R. Khim., **10**, 1971, p. 2294. CRIVELLO, J. V., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 1973, p. 1185.
97. NATHAN, J. P. MENDOZA, V. şi GARCIA, G. E., Can. J. Chem, **52**, 1974, p. 129
98. JAUREGG, TW., AHMED, Q. si PRETSCH, E., Helv. Chim. Acta, **56**, 1973, p. 146.
99. HASEGAWA G. şi KOTANI, A., Brevet Japonia nr. 10257, 1973; C.A., **81**, 1974, p. 37552.
100. ROMANENKO, V. D. şi KULCHITSKAYA, N. E., Khim. Geterotsikl Soedin., **2**, 1973, p. 26.
101. RENNER, A., FORGO, I. şi HOFMANN, W., Helv. Chim. Acta, **61**, 1978, p. 1443.
102. MARRIAN, D. H., J. Chem. Soc., 1949, p. 1515; DEXTER, M., Brevet R.F.G. nr. 2217357, 1973.
103. CRIVELLO, J. V., J. Polymer Sci., **14**, 1976, p. 159; MATSUI, S. C.A., **90**, 1979, p. 38259.
104. TITANI, Y., H. Antibiot., **24**, 1971, p. 572; KOMATSU, Y., ibid., **24**, 1971, p. 876.
105. OGAWA, H., C.A., **90**, 1979, p. 99562.
106. MUSTAFA, A., ASKER, W., KHATTAB, S. şi ZYED, S., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 787.
107. HOEGBERG, E. J., C.A., **48**, 1954, p. 5206; DIKERT, J., C.A., **79**, 1973, p. 146206.
108. MATSUDA, I., AKIYAMA, K. şi MIZUTA, M., Kobunshi Ronbunshu, **33**, 1976, p. 47.
109. YOSHIDA, M., Brevet Japonia nr. 26817, 1963; C.A., **64**, 1966, p. 9637
110. IZZO, P. T., J. Org. Chem. **28**, 1963, p. 1713.
111. PUT, J. şi DE SCHRYVER, F. C., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 137.
112. SCHARF, H. D. şi KORTE, F., Chem. Ber., **98**, 1965, p. 764.
113. SZILAGYI, G., WAMHOFF, H. şi SOHAR, P., Chem. Ber., **107**, 1974, p. 1265.
114. STEVENS, M. P. şi MUSTAFA, Y., Polymer Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polymer Chem., **12**, 1971, p. 615; MUSA, Y. şi STEVENS, M.P., J. Polymer, Sci., A-**11**, 1972, p. 319.
115. ARKHIPOVA, I.A. şi ZHUBANOV, B. A., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Khim., **22**, 1972, p. 44; SHAIKRASIEVA, V. S. şi TOLSTIKOV, C. A., Zh., Org. Khim., **14**, 1978, p. 1522; SMITH, D. B. şi GILBERT, A., J. Chem. Soc., Perkin. Trans., **10**, 1978, p. 1172.
116. WASHBURNE, S. şi PETERSON, W. R., J. Org. Chem., **37**, 1972, p. 1738; TAMURA, Y., CHUN, M. W. şi OHNO, K., C.A., **90**, 1979, p. 22732.
117. AWAD, A. I., J. Chem. U.A.R., **6**, 1963, p. 119; GIULLIAMS, Y. Makromol. Chem., **117**, 1968, p. 1.
118. AWAD W.I. şi LAWRENCE, A. H., Tetrahedron, **26**, 1970, p. 5959.
119. MANECKE, G. şi KLAWITTER, J., Makromol. Chem., **142**, 1971, p. 253.
120. IWAKURA, Y., UNO, K. şi HONGU, T., Bull. Chem. Soc. Jap., **42**, 1969, p. 2882 şi **45**, 1972, p. 192.
121. IWAKURA, Y., AKIYAMA, M., şi SHIRAISHI, S., Bull. Chem. Soc. Jap., **38**, 1965, p. 513; MANECKE, G. şi KLAWITTER, J., Makromol. Chem., **108**, 1967, p. 292; SAMUILOV, YA. D. şi KONOVALOV, A. I., Zh. Obshch. Khim., **48**, 1978, p. 2586.
122. ODA, R., TAKAGI, K. şi SHONO, T., J. Polymer Sci., B-**7**, 1969, p. 11; MARQUEZ, C., Rev. Plast. Mod., **179**, 1971, p. 706.
123. IWAKURA, Y., SHIRAISHI, S. şi AKIYAMA, M., Makromol. Chem., **97**, 1966, p. 278.
124. IWAKURA, Y., SHIRAISHI, S., AKIYAMA, M. şi YAYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jap., **41**, 1968, p. 1648.
125. PEAVY, P. E., Diss. Abstr. Int. B., **31**, 1970, p. 3576.
126. ZUGRĂVESCU, I., CAPROŞU, A. şi DRUŢĂ, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 397.
127. FARINA, P. R. şi TIECKELMANN, H., J. Org. Chem., **38**, 1973, p. 4259.
128. DENNIS, N., DOWLATSHAHI, H. A. şi KATRITZKY, A. R., C.A., **90**, 1979, p. 103774.
129. GRIGG, R., KEMP. J. şi THOMPSON, N., Tetrah. Lett. **31**, 1978, p. 2827.
130. GRIGG, R. şi KEMP, J., ibid., **31**, 1978, p. 2823.
131. STILLE, J. K. şi ANYOS, T., J. Polymer Sci., A-**2**, 1964, p. 1487; JAUREGG, T. W. şi ZIRNGIBL, L., Chimia, **6**, 1965, p. 393.
132. KOJIMA, K., YODA, N. şi MARVEL, C. S., J. Polymer Sci., A-**1**, **4**, 1966, p. 1121.
133. CHALK, A. J., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 5928.
134. HARRIS, F. W. şi STILLE, J. K. Macromolecules, **1**, 1968, p. 463; STILLE, J. K., J. Macromol. Sci.Chem., A-**3**, 1969, p. 1043; HARRIS, E.W. şi NORRIS, C. S., J. Heterocycl. Chem., **9**, 1972, p. 1251.
135. SALAKHOV, M. S., ALEKPEROV, N. A. şi MISHIEV, R. D., Azerb. Khim. Zh., **3**, 1978 p. 53.
136. BLUESTONE, H., Brevet S.U.A. nr. 3138615, 1964.
137. JACQUIN, G., NASIESLKI, J. şi BILLY, G, Tetrah. Lett., **37**, 1973, p. 3655.
138. KONOVALOV, A. I. şi SAMUILOV, Y. D., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **204**, 1972, p. 359.
139. BARBIERI, W., BERNARDI, L. şi MASI, P., Tetrah. Lett. **16**, 1970, p. 1343.
140. GAPEEVA, M. V., STEPAYANTS, A. U., SHUSBERINA, N. P. şi LEVINA, R. YA., Zh. Org. Khim., **7**, 1971, p. 2426.
141. SHUSHERINA, N. P. şi BELANELI, L. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **213**, 1973, p. 1107.
142. BORNSTEIN, J., HUNT, S. E. şi MINECK, J. D., J. Org. Chem., **44**, 1979, p. 805.
143. ZIRNGIBL, L., Brevet Elveţia nr. 544763, 1974; C.A., **80**, 1974, p. 96000; JAUREGG, T. W., AHMED, Q. A. şi PRETSCH, E., Helv. Chim. Acta, **56**, 1973, p. 440.
144. SAKAMOTO, M., MONOSE, T. şi IWATA, C., C.A., **78**, 1973, p. 71632.
145. TANNY, S. R. şi FOWLER, F. W., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 7320.
146. SMITH, D.B. şi HEMS, M. A., Tetrahedron, **25**, 1969, p. 247.
147. DECKER, D., Makromol. Chem., **168**, 1973, p. 51.
148. KULIEV, V. B., SHUSTROVA, O. P. şi BILALOV, Y. M., Ref. Zh., Khim., 1972, 12 B 200.
149. * * * Brevet Japonia nr. 26949, 1974; C.A., **82**, 1975, p. 112431.
150. BRADSHAW, J. S., Tetrah. Lett., 1966, p. 2038; SMITH, D. B. şi HEMS, M. A., ibid. 1966, p. 1895; SMITH, D. B. şi HEMS, M.A. J. Chem. Soc., B, **8**, 1968, p. 812; SMITH, D. B., Pure Apple.Chem., **16**, 1968, p. 47.

Intrat în redacţie: 16.V.1980

* * *

ION SEBE
LUCIAN FLORU
DUMITRU IONESCU

Valorificarea *m*-acetilamono-N,N-dimetilanilinei în sinteze de coloranți de dispersie

C.Z. 677.842.314

În lucrare se prezintă sinteza și stabilirea structurii unor noi coloranți de dispersie, obținuți prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale diverselor nitroaniline substituite cu alchil, alcoxi și halogeni, cu m-acetilamino-N, N-dimetilanilină. Structura compușilor sintetizați a fost stabilită prin spectroscopia în IR, RMN și spectre electronice. Analiza tinctorială arată că noii coloranți sintetizați pot fi utilizați în practică.

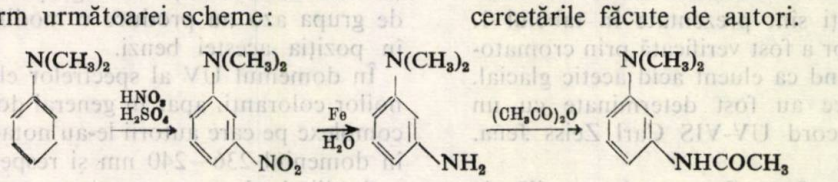
The paper deals with the synthesis and structure of some new dispersion dyes obtained by coupling the diazonium salts of various nitroanilines substituted with alkyl, alcoxy and halogens, with m-acetylamino-N, N-dimethylaniline. The structure of the synthesized compounds was established by IR spectrospcopy, NMR and electronic spectra. The tinctorial analysis shows that the new synthesized dyes may be used in practice.

В работе представлены синтез и структура новых красителей дисперсии, полученных присоединением солей диазония различных замещенных алкилом, алкокси или галогенами нитроанилинов к м — ацетиламино-и, и-диметиланилину. Строение синтетизированных соединений было установлено с помощью ИК, ЯМР и электронной спектроскопии. Анализ способности крашения указывает на возможность практического применения новых красителей.

În literatura de specialitate se menționează utilizarea *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilinei în prepararea de coloranți acridinici, rodaminici, indoanilinelor, a unor emulsii fotosensibile folosite în fotografia color și foarte puține lucrări se ocupă de utilizarea acesteia în sinteza de coloranți azoici de dispersie [1—3].

Avînd în vedere interesul crescut pentru coloranți azoici de dispersie, în lucrare se propune valorificarea *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilinei drept componentă de cuplare azoică, în scopul extinderii gamei acestor coloranți.

Sinteza *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilinei [4—6] s-a realizat conform următoarei scheme:



iar intermediarii se pot obține pe mai multe căi [7—11].

m-Nitro-N, N-dimetilanilina rezultă cu un randament de 52% alături de izomerul para (de asemenea valorificabil în sinteze de coloranți) prin nitrarea cu amestec sulfonitric a N,N-dimetilanilinei, *m*-amino-N, N-dimetilanilina cu un randament de 78% prin reducerea Bechamphs, iar *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilina cu un randament de 97% prin acilarea cu anhidridă acetică a aminei.

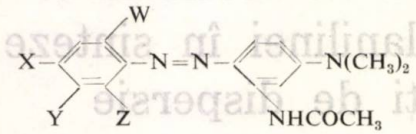
Deși teoretic, la *m*-acetilamino-N,N-dimetilanilină există mai multe posibilități de cuplare, datele de literatură indică obținerea numai a unui singur produs [12] în care grupa azo se află în poziția para față de restul dimetilamino, lucru confirmat și de cercetările făcute de autori.

Studiile cinetice [13] au confirmat reactivitatea mare a acestei amine în reacția de cuplare la un pH ~ 7.

În reacția de cuplare au fost utilizate drept componente diazotabile unele nitroaniline substituite cu radicali alchil, alcoxi și halogeni, coloranții obținuți

Dr. chim. ION SEBE, dr. ing. LUCIAN FLORU și Ing. DUMITRU IONESCU, Institutul politehnic-București, Facultatea de tehnologie chimică

avînd următoarea structură:



I $X = NO_2$, $Y = W = H$, $Z = OCH_3$

II $X = NO_2$, $Y = H$, $Z = W = Cl$

III $X = Z = W = H$, $Y = NO_2$

IV $X = Z = H$, $Y = NO_2$, $W = C_2H_5$

V $X = CH_3$, $Y = W = H$, $Z = NO_2$

VI $X = Cl$, $Y = W = H$, $Z = NO_2$

VII $X = Z = NO_2$, $Y = W = H$

VIII $X = Z = NO_2$, $Y = H$, $W = Cl$

IX $X = Z = NO_2$, $Y = H$, $W = Br$

X $X = Z = Cl$, $Y = W = H$

Partea experimentală

1. *Sinteza m-acetilamono-N, N-dimetilanilinei* s-a realizat după datele din literatură [4—6], obținîndu-se un produs cristalin, cu punctul de topire 87°C, ușor solubil în alcool, acid clorhidric, sulfuric și acetic.

2. *Sinteza coloranților I—X*

a. Diazotarea s-a realizat prin metoda diazotării directe în cazul aminelor utilizate la obținerea coloranților I—VI, X și prin metoda diazotării cu acid nitrozilsulfuric, pentru coloranții VII—IX [14].

b. Cuplarea *m*-acetilamino-N, N-dimetilaminei cu 5-nitro-2-aminoanisol, *m*-nitroanilină, 2-nitro-4-cloranilină, 2,4-dicloranilină, 2,4-dinitroanilină, 6-clor-2,4-dinitroanilină, 6-brom-2,4-dinitroanilină, 2,6-diclor-4-nitroanilină, 2-etil-4-nitroanilină și 2-nitro-4-toluidină se efectuează în felul următor: se dizolvă 0,01 moli *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilină în 20 ml apă și 13 ml HCl concentrat. Se adaugă acetat de sodiu pînă cînd soluția nu mai prezintă reacție acidă față de hîrtia roșu Congo, se răcește la 10—15°C și sub agitare se picură încet soluția sării de diazoniu obținută din 0,01 moli diazocomponentă. Tot timpul se verifică *p*H-ul și se adaugă din cînd în cînd acetat de sodiu astfel încît acesta să fie ~ 7.

Pentru perfectare, amestecul de reacție se mai agită la 10—15°C timp de o oră. Sfîrșitul reacției se verifică prin testarea pe hîrtie de filtru, a capacității de cuplare a amestecului de reacție față de acidul H și 4-nitroanilină diazotată. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 50—60°C. Randamentele și unele caracteristici fizice ale coloranților astfel obținuți sînt prezentate în tabelul 1.

Puritatea compușilor a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie, folosind ca eluent acid acetic glacial.

Spectrele electronice au fost determinate cu un spectrofotometru Specord UV-VIS Carl Zeiss Jena, în soluții de MeOH.

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr cu un spectrofotometru Specord 75/R Carl Zeiss-Jena.

Spectrele RMN au fost determinate în $CDCl_3$, utilizîndu-se TMS ca etalon intern cu un spectrometru RMN Varien EM 360 L.

Rezultate și interpretarea lor

Coloranții I—X au fost caracterizați prin spectre în IR, UV-VIS, RMN și analiză tinctorială, iar puritatea lor a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie.

Spectrele în IR pun în evidență maximele de absorbție atribuite principalelor grupuri funcționale.

Compușii I—X prezintă benzi de absorbție în regiunea 1675—1690 cm^{-1} atribuite grupării amidice. Banda amidă I, ν_{NH}, apare în jur de 3 400 cm^{-1} în conformitate cu datele din literatură [15]. Compușii care conțin grupă nitro prezintă două maxime de absorbție corespunzătoare vibrației simetrice ν_{NO_2} în jur de 1 300 cm^{-1} și ν_{NO_2} antisimetric la 1 500—1 520 cm^{-1}.

Vibrațiile de valență ale atomilor de carbon ce formează nucleele benzenice de obicei în număr de patru situate în regiunea 1 450—1 650 cm^{-1}, a permis identificarea acestora.

Spectrele electronice (tabelul 2). Prezența în molecula compușilor a cromoforului — N = N conjugat cu nucleele benzenice se asociază cu existența unui maxim de absorbție în domeniul vizibil al spectrului electronic. Poziția acestei benzi poate fi bine corelată cu structura diazocomponentei. Astfel, cînd în molecula colorantului se află doi substituenți de ordinul I așezați în pozițiile orto și para față de grupa azo, apare o bandă intensă la 490 nm. Cînd în diazocomponentă se află un radical NO_2 în pozițiile orto sau para față de cromofor, se constată o deplasare batocromă a acestui maxim, deplasare care devine și mai semnificativă în cazul cînd există două grupe (tabelul 2). Prezența unei grupe nitro în meta față de grupa azo nu produce o modificare semnificativă în poziția acestei benzi.

Tabelul 2

SPECTRELE ELECTRONICE ALE NOILOR COLORANȚI AZOIC

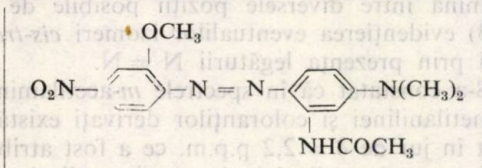
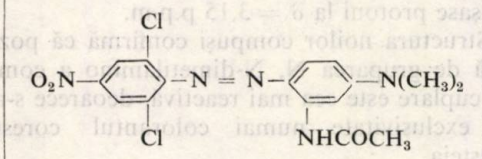
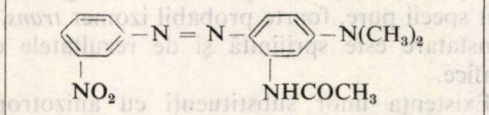
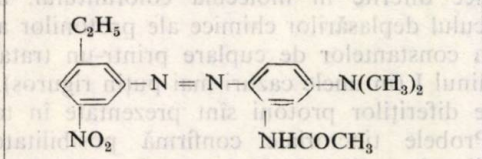
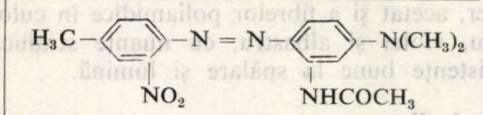
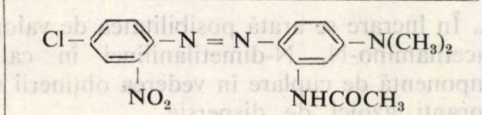
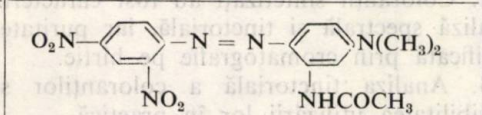
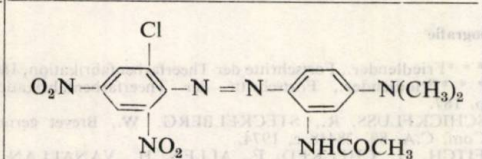
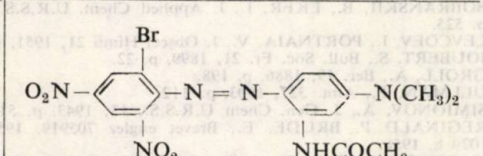
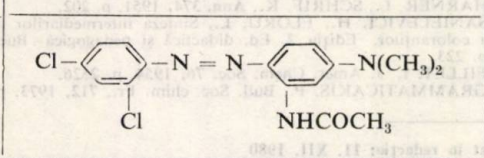
Nr. compus	Ultraviolet				Vizibil (— N = N —)	
	banda A		banda B			
	λ max, nm	log ε_M	λ max, nm	log ε_M	λmax, nm	log ε_M
I	240	3,82	304	3,52	520	4,01
II	238	4,31	298	4,0	483	4,42
III	238	4,28	299	3,98	470	4,40
IV	239	4,35	294	4,10	458	4,44
V	236	4,13	300	3,86	475	4,27
VI	236	4,29	301	3,95	490	4,46
VII	240	4,13	304	3,78	540	4,46
VIII	235	4,22	303	3,75	547	4,42
IX	238	4,09	306	3,63	557	4,22
X	237	4,15	300	3,89	475	4,41

În domeniul UV al spectrelor electronice, în cazul noilor coloranți, apar în general două benzi de obicei complexe pe care autorii le-au notat cu A și B, situate în domeniul 236—240 nm și respectiv 300—304 nm.

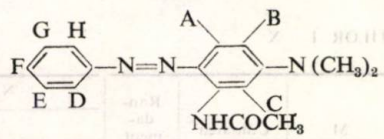
Studiind alura acestora, se constată că prezența grupei acetil se asociază cu o deplasare a ramurii ascendente a benzii A, către frecvențe mari și a ramurii ascendente a benzii B către frecvențe mici, în acord cu efectele observate la N-acetilarea arilaminelor. Deci se constată o deplasare a benzilor A și B

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICE ALE COLORANȚILOR I — X

Nr.	Formula structurală	Formula brută	M	Culoarea	Randament, %	N, % calculat	N, % găsit
I		$C_{17}H_{19}O_4N_5$	357	purpuriu	85	19,60	19,57
II		$C_{16}H_{15}O_3N_5Cl_2$	396	roșu-brun	70	17,67	17,70
III		$C_{16}H_{17}O_3N_5$	327	oranj-deschis	85	21,40	21,39
IV		$C_{18}H_{17}O_3N_5$	355	oranj	80	19,71	19,72
V		$C_{13}H_{19}O_3N_5$	341	roșu	70	20,52	20,49
VI		$C_{16}H_{16}O_3N_5$	361,5	roșu	80	19,39	19,42
VII		$C_{16}H_{16}O_5N_5$	346	violet	70	24,27	24,25
VIII		$C_{16}H_{15}O_5N_5Cl$	406,5	albastru închis	86	20,66	20,64
IX		$C_{16}H_{15}O_5N_6Br$	451	albastru	80	18,62	18,59
X		$C_{16}H_{16}ON_4Cl_2$	351	oranj	75	19,94	19,96

Tabelul 3



DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ŞI CONSTANTELE DE CUPLARE (J) PENTRU PROTONII DIN MOLECULA COLORANŢILOR I—X

Compus Nr.	δ, p.p.m.	Multiplicitate	Atribuire	Constanta de cuplare J(Hz)
I	2,25	*S*	$COCH_3$	—
	3,15	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	4	*S*	OCH_3	—
II	2,2	*S*	$COCH_3$	—
	3,15	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	7,7	*d*	H_A	$J_{AB} = 5$
	6,40	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,4$
	8,0	*d*	H_C	—
	8,1	*S*	H_E	—
	8,1	*S*	H_G	—
III	2,2	*S*	$COCH_3$	—
	3,1	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	7,75	*d*	H_A	$J_{AB} = 4,5$
	6,42	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,2$
	8,05	*d*	H_C	—
	8,44	*t*	H_D	—
	8,10	*m*	H_F	—
	7,53	*t*	H_G	—
	7,95	*q*	H_H	—
IV	1,25	*t*	$Ar-CH_2-CH_3$	$J_{CH_2CH_3} = 3,7$
	3,05	*q*	$Ar-CH_2-CH_3$	—
	2,02	*S*	$COCH_3$	—
	3,1	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	7,72	*d*	H_A	$J_{AB} = 4,8$
	6,42	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,2$
	8,09	*d*	H_C	
	8,33	*d*	H_D	$J_{DF} = 1,0$
	8,00	*q*	H_F	$J_{FG} = 4,5$
	7,34	*d*	H_G	
V	2,25	*S*	$COCH_3$	—
	2,4	*S*	$Ar-CH_3$	—
	3,1	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	7,68	*d*	H_A	$J_{AB} = 5,0$
	6,43	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,4$
	8,10	*q*	H_C	—
	7,2 — 7,7		H_E	—
	7,2 — 7,7		H_H	—
	7,44	*q*	H_G	$J_{GH} = 5,0$
VI	2,2	*S*	$COOCH_3$	
	3,15	*S*	$N(CH_3)_2$	
	7,75	*d*	H_A	$J_{AB} = 4,7$
	6,43	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,3$
	8,09	*d*	H_C	
	7,70	*d*	H_E	$J_{EG} = 1,2$
	7,43	*q*	H_G	$J_{GH} = 5$
	7,63	*d*	H_H	
VII	2,3	*S*	$COCH_3$	
	3,2	*S*	$N(CH_3)_2$	
VIII	2,25	*S*	$COCH_3$	
	3,15	*S*	$N(CH_3)_2$	
IX	2,25	*S*	$COCH_3$	—
	3,15	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	7,67	*d*	H_A	$J_{AB} = 4,9$
	6,43	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,3$
	8,00	*d*	H_C	
	8,53	*d*	H_F	$J_{EG} = 1,2$
	8,21	*d*	H_G	
X	2,2	*S*	$COCH_3$	—
	3,1	*S*	$N(CH_3)_2$	—
	7,67	*d*	H_A	$J_{AB} = 4,5$
	6,44	*q*	H_B	$J_{BC} = 1,5$
	8,12	*d*	H_C	
	7,67	*d*	H_E	$J_{EG} = 1,2$
	7,10	*q*	H_G	
	7,33	*d*	H_H	$J_{GH} = 4,1$

către roşu cu creşterea intensităţii lor, comparativ cu *m*-fenilendiamina [16].

Spectrele RMN au fost examinate pentru următoarele considerente (tabelul 3):

1) confirmarea structurii noilor coloranţi;

2) stabilirea tipului de substituţie pe nucleul benzenic al componentei de cuplare cu scopul de a discrimina între diversele poziţii posibile de cuplare;

3) evidenţierea eventualilor izomeri *cis-trans* posibili prin prezenţa legăturii N = N.

S-a constatat că în spectrele *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilinei şi coloranţilor derivaţi există un singlet în jur de δ = 2,2 p.p.m. ce a fost atribuit celor trei protoni metilenici ai grupei acetil şi un singlet de şase protoni la δ = 3,15 p.p.m.

Structura noilor compuşi confirmă că poziţia para faţă de gruparea N, N-dimetilamino a componentei de cuplare este cea mai reactivă, deoarece s-a obţinut în exclusivitate numai colorantul corespunzător acesteia.

Lipsa absorbţiilor suplimentare a sugerat că aceştia sînt specii pure, foarte probabil izomer *trans*. Această constatare este sprijinită şi de rezultatele cromatografice.

Existenţa unor substituenţi cu anizotropii magnetice diferite în molecula colorantului, a permis calculul deplasărilor chimice ale protonilor aromatici şi a constantelor de cuplare printr-un tratament de ordinul I (în unele cazuri mai puţin riguros). Atribuirile diferiţilor protoni sînt prezentate în tabelul 3.

Probele tinctoriale confirmă posibilitatea utilizării coloranţilor I—X la vopsirea fibrelor de poliester, acetat şi a fibrelor poliamidice în culori oranj, roşu, violet şi albastru, cu nuanţe strălucitoare şi rezistenţe bune la spălare şi lumină.

Concluzii

1. În lucrare se arată posibilitatea de valorificare a *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilinei în calitate de componentă de cuplare în vederea obţinerii unor noi coloranţi azoici de dispersie.

2. Coloranţii sintetizaţi au fost caracterizaţi prin analiză spectrală şi tinctorială, iar puritatea a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie.

3. Analiza tinctorială a coloranţilor sugerează posibilitatea utilizării lor în practică.

Bibliografie

1. * * *Friedlender., Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, 1896, 3, p. 292
2. * * *Friedlender., Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, 1896 3, p. 187.
3. SCHICKFLUSS, R., STECKELBERG, W., Brevet german 2205062 Conf. C.A. **80**, 28448 c, 1974.
4. FITCH, H., CHECKED, F., ALLEN, H., VANALLAN, J., Organic Synthesis, V. 3, New York, Ed. John Wiley & Sons. Inc., 1965, p. 62
5. BOBRANSKII, B., EKER, I., J. Applied Chem. U.R.S.S. **14**, 1941, p. 525.
6. LEVCOEV, I., PORTNAIA, V., J. Obşcei Himii **21**, 1951, p. 2050.
7. JOUBERT, S., Bull. Soc. Fr. **21**, 1899, p. 22.
8. GROLL, A., Ber. **19**, 1886, p. 198.
9. ULLMAN, F., Ann. **327**, 1903, p. 112.
10. SIMIONOV, A., J. Gen. Chem U.R.S.S., **13**, 1943, p. 51.
11. REGINALD, P., BRUDE, E., Brevet englez 705919, 1954, C.A **50**, 1079 h, 1956.
12. HASCHIDA, J., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1973, p. 3263.
13. HARNER, L., SCHRIF, K., Ann. **374**, 1951, p. 202.
14. SANIELEVICI, H., FLORU, L., Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor, Ediţia 2. Ed. didactică şi pedagogică – Bucureşti, 1971 p. 223.
15. FILLET, I., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 2526.
16. GRAMMATICAKIS, P., Bull. Soc. chim. Fr., **712**, 1973, p. 534.

Intrat în redacţie: 11. XII. 1980

* * *

IULIANA POPOVICI
ELIZA GAFIȚANU
EUGENIA ȘTEFĂNESCU

Studii privind obținerea dispersiilor solide de nistatină—polivinilpirolidonă

C.Z. 615.7 : 678.06

Pentru realizarea unor forme farmaceutice cu nistatină, cu eficiență terapeutică optimă s-a încercat asocierea cu macromolecule (polivinilpirolidona) în vederea îmbunătățirii solubilității, stabilității și biodisponibilității antibioticului antifungic. În cercetarea întreprinsă, folosind reacția de coprecipitare prin metoda Wainstein, s-au obținut trei produse de coprecipitare, în raportul de greutate nistatină-polivinilpirolidonă 1:1, 1:2 și 1:4. Produsele obținute au fost analizate prin difracție cu raze X, spectrofotometrie în IR, termogravimetrie și prin determinarea unor constante fizice. Prin corelarea determinărilor efectuate se conchide că produsele noi obținute sînt amestecuri fizice, dispersii solide, amfore. Astfel, pierderea stării cristaline a nistatinei, din cauza procesului de complexare, conferă coprecipitatelor o solubilitate crescută. Se evidențiază produsul obținut în raport de greutate 1:1, care a fost ulterior utilizat pentru evaluarea biodisponibilității nistatinei din preparate farmaceutice lichide.

The paper presents the attempts to associate nystatin, an antifungic antibiotic, with macromolecules of polyvinylpyrrolidone type with a view to obtain new pharmaceutical forms with improved properties regarding solubility, stability and bioavailability. Using the coprecipitation reaction by Wainstein method, three coprecipitation products were obtained having nystatin — polyvinylpyrrolidone weight ratios of 1:1, 1:2 and 1:4. These products were analysed by X-ray diffraction, IR spectrosphotometry, thermogravimetry and by determining some physical constants. By correlating the determinations, it was concluded that these new products are physical mixtures, amorphous, solid dispersions. Thus, by losing its crystalline state due to the complexing process, nystatin confers the coprecipitates an increased solubility. The product obtained in 1:1 weight ratio was subsequently used for the evaluation of nystatin bioavailability in the liquid pharmaceuticals.

Для получения фармацевтических составов с нистатином, обладающих оптимальной терапевтической эффективностью проверялась ассоциация с макромолекулами (поливинилпирролидоном) с целью улучшения растворимости, стабильности и биоспособности антифунгицидного антибиотика. Применяя реакцию соосаждения методом Вайнштейна получено три продукта соосаждения в весовом отношении нистатин: поливинилпиролидон равным 1 : 1, 1 : 2, и 1 : 4. Полученные продукты были анализированы с помощью дифракции X — лучей, ИК — спектрофотометрии, термогравиметрии и путем определения некоторых физических констант. Коррелируя полученные аналитические данные сделан вывод что новые продукты являются физическими смесями, твердыми, аморфными дисперсиями. Утрата кристаллического состояния нистатином вследствие процесса комплексообразования придает соосадкам повышенную растворимость. Особо выделяется продукт, полученный в весовом отношении 1 : 1 который использовался для оценки биоспособно сти нистатина из жидких фармацевтических препаратов.

Studiul și cercetarea medicamentelor antimicotice au beneficiat de un interes crescînd în ultimii ani, ceea ce a dus la transformarea terapiei micozelor, mai ales în urma descoperirii antibioticelor antifungice.

Formularea unui preparat cu nistatină, antibiotic antifungic din grupa polienelor [1—5], pentru administrări orale și externe prezintă dificultăți datorită unor proprietăți, care nu duc la forme farmaceutice dozate, cu stabilitate fizico-chimică și eficiență terapeutică optimă. Dintre acestea: variația gradului de cristalinitate, solubilitatea scăzută în apă, sensibilitatea la *p*H-ul mediului, sub influența luminii,

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. farm. ELIZA GAFIȚANU și dr. chim. EUGENIA ȘTEFĂNESCU, Institutul de medicină și farmacie — Iași, Facultatea de farmacie.

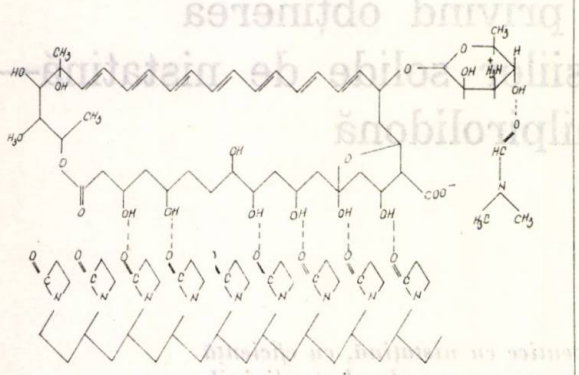


Fig. 1. Structura coprecipitatului nistatină-polivinil-pirolidonă

căldurii și aerului determină pierderea treptată a activității antifungice [3, 5—7].

Nistatina este un antibiotic de contact și timpul de acțiune asupra epidermei este deosebit de important [8]. Rezultate bune se obțin prin localizări pe piele, la nivelul mucoasei bucale sau vaginale și mai puțin bune în infecțiile căilor respiratorii, din cauza absorbției sale reduse [9], fapt care impune o supradozare a preparatelor farmaceutice.

Astfel o formă biologic activă a nistatinei, cu solubilitate în apă îmbunătățită prezintă avantajul unui dozaj redus, cu eficacitate crescută.

Pentru prepararea formelor farmaceutice cu nistatină s-a încercat asocierea cu macromolecule, în vederea îmbunătățirii solubilității, stabilității și biodisponibilității antibioticului antifungic. În cercetarea întreprinsă s-a studiat influența polivinilpirolidonei, (polividonei), macromoleculă frecvent utilizată pentru obținerea unor compuși de coprecipitare ai medicamentelor. Acest gen de complecși se formează prin interacțiunea donor-acceptor de electroni [10] a legăturii de hidrogen și a forțelor Van der Waals, între grupele oxidril ale moleculelor de nistatină și grupele de amidă terțiară ale polividonei, structură propusă de W a i n s t e i n și col. [11—14] (fig. 1).

Procesul de formare a complexului s-a demonstrat a fi exoterm; energia de activare a sa fiind de 26—30 kcal/mol de antibiotic [13].

Rezultate experimentale și discuții

În experimentările întreprinse s-a folosit nistatina produsă de Întreprinderea de antibiotice-Iași, (1 mg substanță = 3500 ui) și polividona cu G.M. = 30 000. Bazat pe datele din literatura de specialitate care semnalează existența unui complex între nistatină și polivinilpirolidonă [11—14] au fost efectuate o serie de încercări privind coprecipitarea nistatinei alături de polividonă, în sistemul dimetilformamidă (solvent cu polaritate mare, deci cu o energie mare de solvatare), eter etilic, acetonă pentru stabilirea raportului optim de coprecipitare.

Sistemul solid medicament—agent macromolecular a fost obținut prin dizolvarea a cîte 1 g nistatină și a 1, 2, 4 g polividonă în cîte 40 ml dimetilformamidă. Din soluțiile astfel obținute s-au precipitat sistemele polienice complexe prin adăugarea de 150 ml eter etilic. Într-o altă serie de experimentări precipitările s-au efectuat cu 150 ml acetonă. Coprecipitatele obținute au fost supuse operației de filtrare și uscare, după spălări repetate cu eter etilic în primul caz, respectiv cu acetonă în al doilea caz.

S-au preparat trei produse: nistatină—polivinilpirolidonă în raport de greutate 1 : 4; 1 : 2 și 1 : 1; constantele fizice ale produselor obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Important de relevat este faptul că produsul de coprecipitare a nistatinei cu polivinilpirolidona în raport molar 1 : 1 prezintă cea mai mare solubilitate și anume de aproximativ 10 ori mai mare decît a nistatinei. Concentrațiile mai mari de polividonă în coprecipitat produc o micșorare a solubilității, datorită efectului de vîscozitate. Schimbarea solubilității produselor de coprecipitare se datorește în primul rînd scăderii tensiunii superficiale a mediului.

Analiza prin difracție cu raze X a produselor obținute, comparativ cu substanțele de bază dovedește existența unui amestec fizic și nu a unui compus chimic, precum și faptul că aceste coprecipitate sînt total amorfe, nistatina fiind cristalizată, așa cum se observă din alura curbelor prezentate în figura 2.

Astfel se poate conchide că tocmai pierderea stării cristaline a nistatinei, din cauza procesului de complexare conferă coprecipitatelor o solubilitate îmbunătățită.

Tabelul 1

CONSTANTELE FIZICE ALE COMPUȘILOR OBȚINUȚI

Nr. crt.	Substanța	P.t. °C	Solubilitatea în apă exprimată	
			conform F.R. ed. IX-a	g,%
1.	NISTATINĂ-PVP 1 : 4	220	FOARTE PUȚIN SOLUBILĂ (1 : 308)	0,32
2.	NISTATINĂ-PVP 1 : 2	> 340	FOARTE PUȚIN SOLUBILĂ (1 : 142)	0,74
3.	NISTATINĂ-PVP 1 : 1	> 330	PUȚIN SOLUBILĂ (1 : 91,5)	1,08

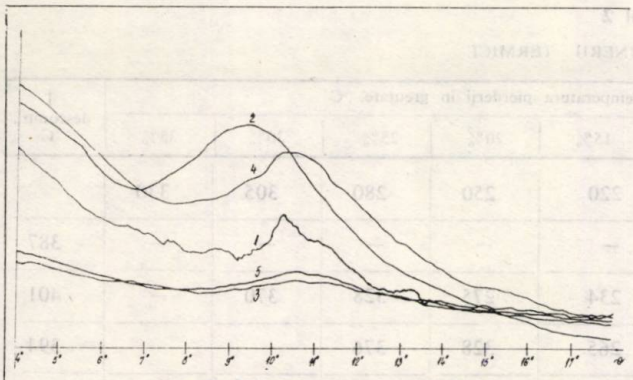


Fig. 2. Difracţia cu raze X la:
1 — nistatină; *2* — polividonă; *3* — nistatină-polividonă 1:4; *4* — nistatină-polividonă 1:2; *5*—nistatină-polividonă 1:1

Analiza spectrală în IR a produselor obţinute (efectuată la un Spectrofotometru 71, de fabricaţie Karl Zeiss Jena, folosind tehnica comprimării în bromură de potasiu) comparativ cu spectrele în IR ale produselor de bază nu reuşeşte să evidenţieze dacă acestea sînt amestecuri fizice sau compuşi chimici unitari. Sînt puse în evidenţă destul de clar benzile caracteristice atît ale nistatinei, cît şi ale polividonei în spectrele în IR ale coprecipitatelor. Nu apar benzi spectrale suplimentare, sau deplasări ale acestora; deci este vorba de amestecuri fizice de substanţe, ceea ce diferă, în funcţie de proporţia componentelor este numai intensitatea benzilor spectrale.

Benzi spectrale caracteristice pentru nistatină: grupa — COOH la 1 670 cm^{-1}, 1 400 cm^{-1}; grupa $C_6H_5-NH_2$ la 1 560 cm^{-1}, 1 300 cm^{-1} grupa —OH la 1 050 cm^{-1}, 3 300 cm^{-1}; pentru polivinilpirolidonă: grupa $-CO-NH_2$ la 3 350 cm^{-1} şi 1 390 cm^{-1}, grupa $-CH=CH_2$ la 1 630 cm^{-1}, 1 400 cm^{-1}, vibraţia CH din grupa $=CH_2$ la 2 860 cm^{-1}.

În cazul produsului de coprecipitare nistatină-polivinilpirolidonă, raport molar 1 : 1 întîlnim în spectrul în IR caractere predominante pentru ambii compuşi de bază. Ceea ce interesează sînt benzile de absorbţie evidente ale nistatinei la 1 670 cm^{-1}, 1 560 cm^{-1}, 1 050 cm^{-1} (fig. 3 — spectrele în IR ale nistatinei, polivinilpirolidonei şi coprecipitatului în raport de greutate 1 : 1).

Pentru produsele nistatinei cu polividona obţinute în raport de greutate 1 : 2 şi 1 : 4,odată cu creşterea proporţiei în polivinilpirolidonă, apar, drept caracter predominant, benzile spectrale caracteristice acesteia, manifestate în domeniul 900—1 100 cm^{-1}.

Analiza termogravimetrică a coprecipitatelor nistatină-polivinilpirolidonă a fost efectuată la un derivatograf provenienţă J. Paulik, F. Paulik, L. Erdely M.O.M. — Budapest, care permite înregistrarea simultană a curbei corespunzătoare pierderii în greutate (T. G.), derivata sa (T.D.G.), curba termodiferenţială (A.T.D.) şi creşterea liniară a temperaturii (T), comparativ cu substanţele de bază.

Din punctul de vedere al stabilităţii termice nistatina este foarte instabilă, suferind pierderi în greutate începînd cu 55°C. Polividona este mult mai stabilă, asfel că prin coprecipitarea nistatinei cu aceasta creşte stabilitatea termică a produselor. În cazul

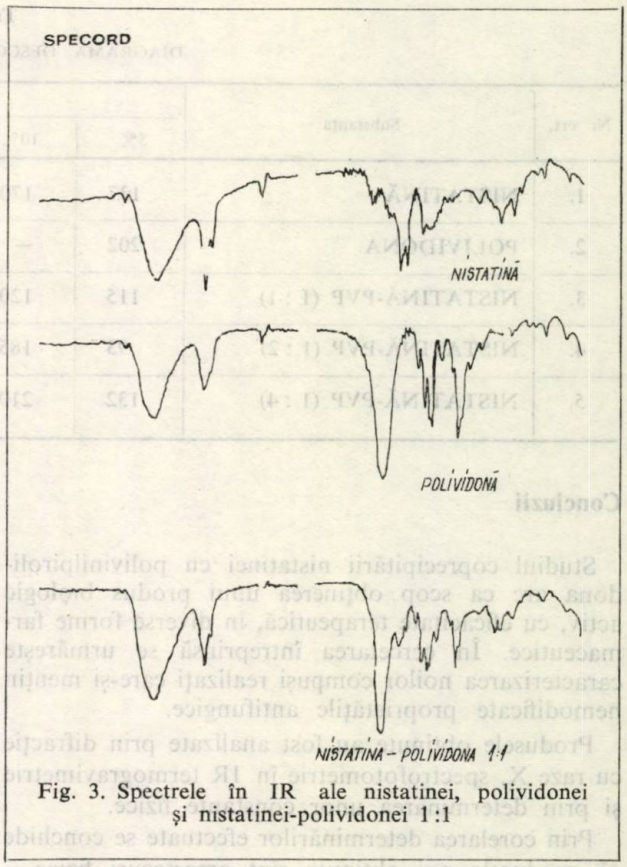


Fig. 3. Spectrele în IR ale nistatinei, polividonei şi nistatinei-polividonei 1:1

coprecipitatului obţinut în raportul de greutate 1 : 1, analiza termogravimetrică evidenţiază atît treptele de descompunere caracteristice pentru nistatină la 150, 250 şi 450°C cît şi ale polividonei la 80, 340 şi 420°C (fig. 4).

Datele privind stabilitatea termică şi treptele de descompunere în funcţie de temperatură a substanţelor de bază şi a coprecipitatelor obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

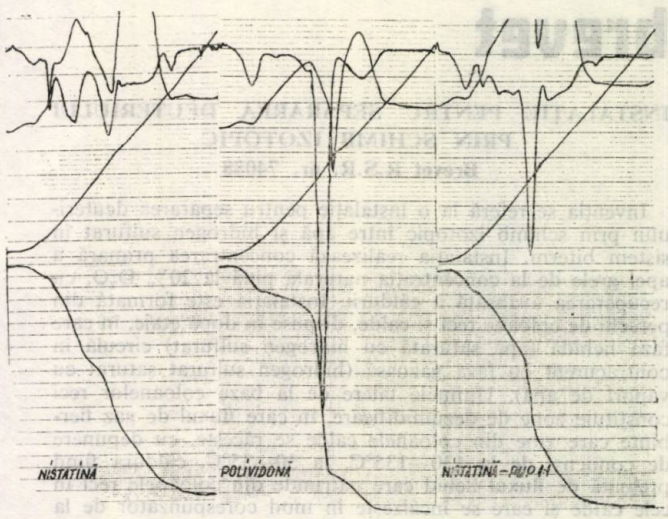


Fig. 4. Termogramale: nistatină, polividonă şi nistatină-polividonă 1: 1

Tabelul 2

DIAGRAMA DESCOMPUNERII TERMICE

Nr. crt.	Substanța	Temperatura pierderii în greutate, °C							T descomp., °C
		5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	
1.	NISTATINĂ	137	170	220	250	280	305	330	
2.	POLIVIDONA	202	—	—	—	—	—	—	387
3.	NISTATINĂ-PVP (1 : 1)	115	120	234	275	328	370	—	401
4.	NISTATINĂ-PVP (1 : 2)	93	185	265	328	376	—	—	394
5.	NISTATINĂ-PVP (1 : 4)	132	210	317	384	—	—	—	395

Concluzii

Studiul coprecipitării nistatinei cu polivinilpirolidona are ca scop obținerea unui produs biologic activ, cu eficacitate terapeutică, în diverse forme farmaceutice. În cercetarea întreprinsă se urmărește caracterizarea noilor compuși realizați care-și mențin nemodificate proprietățile antifungice.

Produsele obținute au fost analizate prin difracție cu raze X, spectrofotometrie în IR termogravimetrie și prin determinarea unor constante fizice.

Prin corelarea determinărilor efectuate se conchide că produsele noi obținute sînt amestecuri fizice — dispersii solide de nistatină și polivinilpirolidonă, total amorfi, nistatina fiind cristalizată. Astfel, pierderea stării cristaline a nistatinei, din cauza procesului de coprecipitare, conferă produselor o solubilitate îmbunătățită: în acest sens se evidențiază superioritatea coprecipitatului nistatină-polividonă în raport molar 1 : 1, care capătă însușiri noi.

Acest nou produs obținut a fost utilizat pentru evaluarea biodisponibilității nistatinei dintr-o serie de preparate farmaceutice lichide, de uz intern și extern.

Bibliografie

1. BELOUSOVA, I. I., Antibiotiki, **22**, nr. 8. 1977, p. 695.
2. ETINGOV, E. D., BLOSHKO, E. L., și ETINGOVA, N. I. Antibiotiki, **20**, nr. 8, 1975, p. 678.
3. WALTER, A. M. și HEILMEYER, L., Antibiotika Fibel. Antibiotika und Chemotherapie **3**, 1969, p. 469.
4. TORPOVA E. G., Antibiotiki, **19**,, nr. 3, 1974, p. 219.
5. *** — Antibiotice (Iași), **35**, nr. 2, an II, 1970, p. 42.
6. WARD, M. D., SQUIB, E. R., MORETON, S. L. și WIRAL, L. K. J. Pharm. Pharmacol, **27**, 1975, suppl. dec. p. 59.
7. *** Farmacopeea Română ed. IX-a, Ed. med. București, 1976, p. 509.
8. ACHTEN, G., Rev. Inst. Pasteur de Lyon, **9**, nr. 1, 1976, p. 25.
9. BEACA MARIETA și MOCANU HORTENSIA, Practica farmaceutică **II**, 1973, p. 91.
10. HIGUCHI, T. și LACH, J. L., J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed., **43**, 1954, p. 465.
11. WAINSTEIN, V. A. și NAUMCIK, G. N., Antibiotiki, **17**, nr. 8, 1972, p. 750.
12. WAINSTEIN, V. A., ETINGOV, E. D. și NAUMCIK, G. N., Antibiotiki, **20**, nr. 8, 1975, p. 688.
13. WAINSTEIN, V. A., ETINGOV, E. D. și NAUMCIK, G. N., Antibiotiki, **21**, nr. 8, 196, p. 679.
14. DEXTER, M. B., SQUIB, E. R., MORETON, S. L. și WIRAL, L. K. J. Pharm. Pharmacol, **27**, suppl. dec. 1975, p. 58.

Intrat în redacție: 1.II.1980

* * *

brevet

INSTALAȚIE PENTRU SEPARAREA DEUTERIULUI PRIN SCHIMB IZOTOPIC

Brevet R.S.R. nr. 74088

Invenția se referă la o instalație pentru separarea deuteriului prin schimb izotopic între apă și hidrogen sulfurat în sistem biterm. Instalația realizează concentrarea primară a apei grele de la concentrația naturală pînă la 20% D_2O, cu recuperarea avansată a căldurii. Instalația este formată din perechi de coloane reci și calde, dispuse în două etaje, în care faza lichidă (apă saturată cu hidrogen sulfurat) circulă în contracurent cu faza gazoasă (hidrogen sulfurat saturat cu vapori de apă). Ultimele talere de la baza coloanelor reci constituie zone de dezumidificare, în care fluxul de gaz fierbinte care vine din coloanele calde se răcește, cu depunere de condens, de la 130—135°C, la 30—35°C, căldura fiind preluată de fluxul lichid care pătrunde din coloanele reci în cele calde și care se încălzește în mod corespunzător de la 30—35°C, la 130—135°C. Coloanele calde au la bază zone de umidificare a fazei gazoase, schimbul de căldură realizîndu-se independent în cele două etaje, prin bucle de recuperare a energiei termice formate din zonele de dezumidificare și umidificare, schimbătoarele de căldură, încălzitoarele cu abur și răcitoarele cu apă. Circuitul între cele două etaje de schimb se închide prin fluxul de lichid care circulă între baza coloanei calde, din etajul al doilea, și baza zonei de dezumidificare a coloanei reci, din primul etaj.

Instalația prezintă următoarele avantaje:

— permite recuperarea integrală a energiei termice;

— realizează o concentrare primară a apei grele de la concentrația naturală pînă la 20% D_2O și un factor de separare de 12—13 ori;

— este simplă și nu necesită circuite tehnologice speciale.

Dosar nr. 84480 Int. Cl.: B01D59/33//CO1B5/02
Data înregistrării: 13.01.1976 Titular: Centrala industrială
Data publicării: 30.05.1980 pentru produse anorganice, Rîmnicu-Vîlcea

MARIA TOMOAIA-COTIŞEL
EMIL CHIFU

Filme de pigmenţi carotinoidici la interfeţe fluide

C.Z.667.622.3

Se prezintă cercetări privind comportamentul pigmenţilor carotinoidici în filme de adsorbţie la interfaţa benzen/apă şi în filme de etalare la interfaţa aer/apă. Studiile sînt axate în principal pe determinarea parametrilor termodinamici şi structurali cu ajutorul cărora sînt interpretate şi comparate proprietăţile pigmenţilor carotinoidici la cele două interfeţe fluide.

A research work on the behaviour of carotenoid pigments as adsorbed films at the benzene/water interface or spread films at the air/water interface is presented. The studies are mainly concerned with the determination of the thermodynamic and structural parameters which in turn are used in interpreting and comparing the properties of the carotenoid pigments at the two fluid interfaces.

Описано поведение каротинойдных пигментов в адсорбционных пленках на поверхности раздела бензол/вода и в пленках на поверхности воздух/вода. Изучались главным образом термодинамические и структурные параметры с помощью которых интерпретировались и сравнивались свойства каротинойдных пигментов на двух названных поверхностях раздела.

Filmele de la interfeţele fluide, lichid/lichid sau gaz/lichid, sînt implicate în diverse domenii ale ştiinţei şi tehnologiei [1]. Se pot cita astfel procesele de formare a spumelor şi emulsiilor, de umectare, adeziune, transfer de masă etc.

În ultimul timp, o atenţie deosebită se acordă studiului filmelor monomoleculare, drept model simplificat de membrană biologică, chimia fizică a interfeţelor permiţînd progrese în înţelegerea structurii membranei naturale la nivel molecular [2—4].

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor privind proprietăţile de monostrat ale pigmenţilor carotinoidici *trans*-total în filme de adsorbţie, la interfaţa benzen/apă, şi în filme de etalare, la interfaţa aer/apă [5—17]. Cercetările s-au efectuat atît pe clasa carotinoidelor, cît şi asupra unor produse de degradare ale acestora: apocarotinoide, derivaţi apocarotinoidici şi pigmenţi de tip dial.

Aceste studii sînt stimulate de faptul că pigmenţii carotinoidici, universal răspîndiţi în lumea vie, joacă rol structural şi funcţional la nivelul membranei biologice şi intervin în procese fiziologice fundamentale [18, 19]. Pigmenţii carotinoidici prezintă, de asemenea, interes în industria farmaceutică, cosmetică şi în alimentaţie, unde aceste substanţe intră adesea în compunerea unor sisteme coloidale.

1. Filme de adsorbţie la interfaţa benzen/apă

Interfaţa lichid/lichid este considerată recent drept model de interfaţă biologică [20, 21]; pînă în ultimii ani majoritatea studiilor de acest tip au fost axate în principal pe interfaţa aer/apă.

Cercetările autorilor privind comportamentul pigmenţilor carotinoidici la interfaţa ulei/apă sînt primele raportate în literatură [5—10, 17].

Filmele interfaciale au fost obţinute prin adsorbţia pigmenţilor carotinoidici din faza benzenică la interfaţa ulei/apă. Ele au fost cercetate prin măsurători de tensiune interfacială lichid/lichid la temperatura de 25°C, folosind un tensiometru bifilar (metoda du Noüy) [22].

Pigmenţii luaţi în studiu au fost: β-carotina-$C_{40}H_{56}$, izozeaxantina-$C_{40}H_{56}O_2$, cantaxantina-$C_{40}H_{52}O_2$, esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic-$C_{32}H_{44}O_2$ (ester) şi β-apo-8′-carotinalul-$C_{30}H_{40}O$ (carotinal).

1.1. *Variaţia tensiunii interfaciale în procesul de adsorbţie*

Echilibrul de adsorbţie a pigmenţilor carotinoidici la interfaţa benzen/apă se stabileşte în aproximativ 200 min., fapt indicat prin constanţa valorilor de tensiune interfacială (fig. 1).

Datele experimentale privind variaţia tensiunii interfaciale de echilibru σ (dyn/cm) cu concentraţia c (mol/l), respectiv fracţia molară x a pigmenţilor carotinoidici în faza benzenică au fost prelucrate la calculator (Hewlett — Packard 9100 B); s-a constatat o dependenţă dată prin ecuaţii de forma:

$$\sigma = a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4 \qquad (1)$$

Valorile constantelor a_1, a_2, a_3, şi a_4 din ecuaţia (1) sînt înscrise în tabelul 1 şi duc în toate cazurile la o bună ajustare a datelor experimentale $\sigma = \sigma(x)$ în

Dr. chim. MARIA TOMOAIA-COTIŞEL şi prof. dr. chim. EMIL CHIFU, Universitatea „Babeş—Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologie chimică.

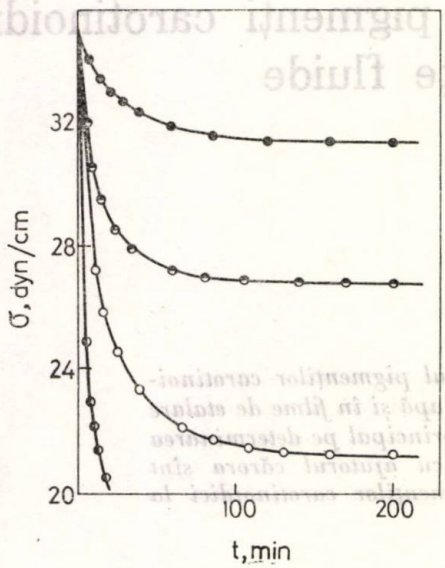


Fig. 1. Izotermele tensiune interfacială *(σ)* în funcție de timp *(t)*, pentru adsorbția esterului etilic al acidului β-apo-8'-carotinoic (ester) la interfața benzen/tampon fosfat (*p*H = 8). Concentrațiile esterului (mol/l) sînt: $1{,}0.10^{-4}$ (●), $2{,}4.10^{-4}$ (◒), $5{,}0.10^{-4}$ (○), $1{,}5.10^{-3}$ (◐).

Tabelul 1

COEFICIENȚII DIN ECUAȚIA (1) PENTRU ADSORBȚIA PIGMENȚILOR CAROTINOIDICI LA INTERFAȚA BENZEN/APĂ

Compusul	$-a_1 \cdot 10^{-13}$	$a_2 \cdot 10^{-10}$	$-a_3 \cdot 10^{-5}$	a_4
β-Carotina	0,6128	0,2417	3,3350	34,39
Izozeaxantina	5,2438	1,0204	6,9847	34,28
Cantaxantina	6,6439	1,0640	6,2110	33,54
Esterul etilic al acidului β-apo-8'-carotinoic	1,1106	0,3631	4,2310	34,73
β-Apo-8'-carotinal	0,9753	0,2780	3,3033	33,99

cadrul limitelor de reproductibilitate a tensiunii interfaciale (0,05—0,1 dyn/cm).

Comportamentul pigmenților carotinoidici în film de adsorbție la interfața lichid/lichid este caracterizat în continuare prin valorile ariei moleculare, energiei libere standard de adsorbție și a modulului de compresibilitate superficială.

1.2. *Calcularea ariilor moleculare la interfața lichid/lichid*

Întrucît problema valabilității ecuației lui Gibbs a fost recent reluată pentru diferite sisteme [23], se prezintă o succintă discuție pentru sistemele bifazice și tricomponente: fazele lichide α (benzen) și β (apă), respectiv componenții 1 și 2, componentul 3 — pigmentul, fiind repartizat între cele două faze.

Adoptînd pentru interfața lichid/lichid convenția fazei superficiale [24], ecuația de adsorbție Gibbs (la temperatură $T = \text{const.}$) este de forma:

$$d\sigma = \Gamma_1 \frac{x_2^\beta x_3^\alpha - x_2^\alpha x_3^\beta}{x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha} d\mu_3 + \Gamma_2 \frac{x_1^\alpha x_3^\beta - x_1^\beta x_3^\alpha}{x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha} d\mu_3 - \Gamma_3 d\mu_3 \quad (2)$$

unde prin Γ_i și μ_i s-au notat adsorbția totală, respectiv potențialul chimic al componentului *i*.

Utilizînd convenția Gibbs, deci operînd cu concentrațiile superficiale de exces Γ_i^σ și luînd $\Gamma_1^\sigma = 0$, pentru sistemul tricomponent se obține:

$$-d\sigma = \Gamma_2^\sigma d\mu_2 + \Gamma_3^\sigma d\mu_3 \quad (3)$$

Dacă se admite că în sistemele studiate cele două lichide sînt nemiscibile ($x_1^\beta \cong 0 \cong x_2^\alpha$) și adsorbția pigmenților carotinoidici — substanțe puternic superficial-active — se desfășoară din soluții benzenice foarte diluate (10^{-3}—10^{-5} mol/l), cînd x_3^α este mic comparativ cu unitatea iar x_3^β este neglijabil datorită insolubilității pigmenților în faza β, în ecuația (2) se poate reține numai ultimul termen. Pentru aceleași rațiuni în ecuația (3) rezultă: $d\mu_2 \ll d\mu_3$. Relația (3) prezintă astfel o formă identică cu relația (2), și drept urmare valorile de exces ale adsorbției sînt practic egale cu cele totale:

$$\Gamma_3^\sigma \cong \Gamma_3 = \Gamma \quad (4)$$

În consecință, aria moleculară $A = 1/\Gamma N$ a pigmentului la interfața benzen/apă, — N fiind numărul Avogadro — se obține utilizînd ecuația de adsorbție Gibbs sub forma:

$$A = \frac{kT}{x}\left(-\frac{dx}{d\sigma}\right) \quad (5)$$

unde k este constanta lui Boltzmann. Substituind în ecuația (5) valorile derivatei $dx/d\sigma$, obținute la calculator din ecuațiile de tip (1) s-au evaluat valorile ariilor moleculare A la interfața benzen/apă pentru diverse fracții molare x. Ținînd cont de faptul că presiunea interfacială π este definită drept $\sigma_0 - \sigma$, σ_0 fiind tensiunea interfacială pentru adsorbție zero, respectiv concentrație nulă de pigment, s-au trasat direct la calculator izotermele $\pi = \pi(A)$ pentru filmele de adsorbție ale celor cinci pigmenți carotinoidici.

În figura 2 se redă pentru exemplificare izoterma presiune interfacială — arie moleculară pentru filmul de ester la interfața benzen/apă. Prin extrapolarea pentru $\pi = 0$, a porțiunii liniare de presiuni înalte a acestor izoterme, s-au obținut ariile moleculare limită A_0 corespunzătoare împachetării compacte în film la interfața lichid/lichid, înscrise în tabelul 2 (metoda a).

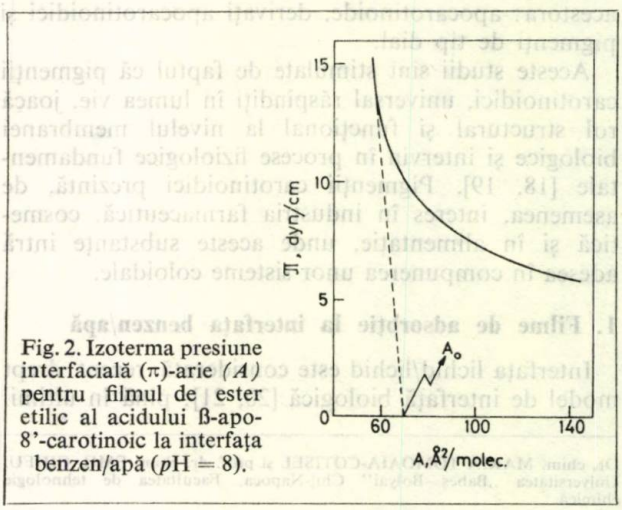


Fig. 2. Izoterma presiune interfacială (π)-arie *(A)* pentru filmul de ester etilic al acidului β-apo-8'-carotinoic la interfața benzen/apă (*p*H = 8).

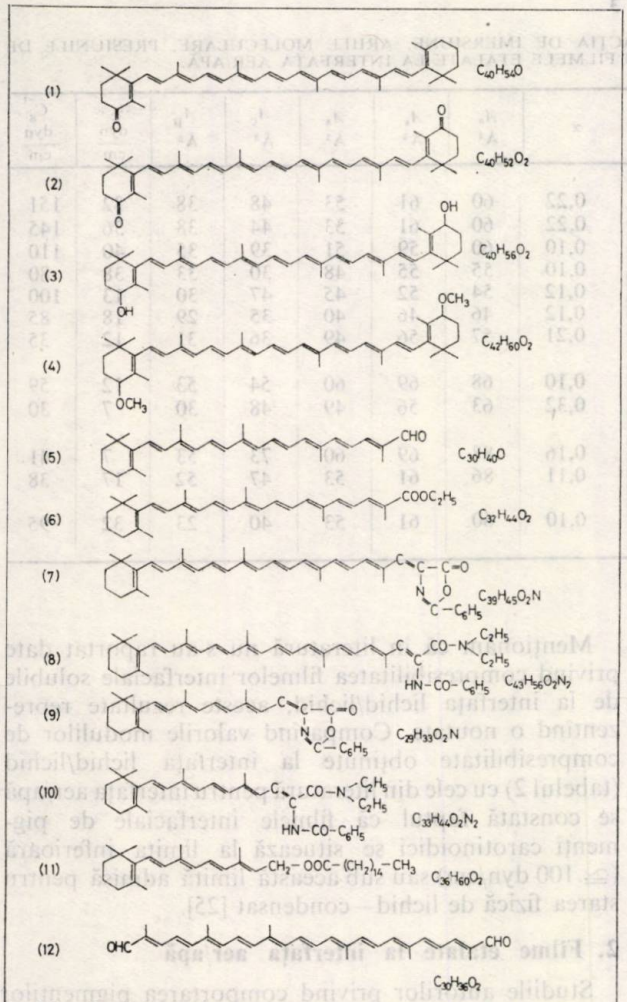


Fig. 3. Structura moleculară a pigmenților carotinoidici:

1 — echinenona; 2—cantaxantina; *3* — izozeaxantina; 4 — dieterul metilic al izozeaxantinei; *5*—β-apo-8′-carotinalul; 6 — esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic; *7* — β-apo-8′-carotiniliden-oxazolona; *8* — dietilamida acidului β-apo-7′-benzoilamino-6′-carotinoic; *9*—retiniliden-oxazolona; *10* — dietilamida acidului β-apo-15′-benzoilamino-14′-carotinoic; 11 — palmitatul de retinil; *12* — C_{30}-dialul.

Din tabelul 2 se observă că valorile A_0 estimate prin trasarea directă la calculator a izotermelor $\pi - A$ (metoda a) sînt în bun acord cu cele obținute

Tabelul 2

ARII MOLECULARE LIMITĂ A_0. ENERGIE LIBERĂ STANDARD DE ADSORBȚIE $\Delta G°$ ȘI MODUL DE COMPRESIBILITATE SUPERFICIALĂ C_S^{-1}, PENTRU FILME DE ADSORBȚIE ALE PIGMENȚILOR CAROTINOIDICI LA INTERFAȚA BENZEN/APĂ.

Film	A_0, Å²/molec.	$-\Delta G°$ kJ/mol	C_S^{-1}, dyn/cm
β-Carotina	77 ± 2 (a) 77 ± 3 (b)	31,5 ± 0,2	60
Izozeaxantina	74 ± 2 (a) 74 ± 2 (b)	33,3 ± 0,1	90
Cantaxantina	74 ± 2 (a) 75 ± 5 (b) 72 ± 2 (c)	33,0 ± 0,2	120
Esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic	70 ± 2 (a) 69 ± 3 (b) 70 ± 2 (c)	32,0 ± 0,1	70
β-Apo-8′-carotinalul	64 ± 2 (a) 66 ± 2 (b)	31,5 ± 0,2	80

utilizînd ecuația lui Gibbs aplicată la cvasi-saturația suprafeței (izotermele σ — log c, metoda b) sau versiunea liniară a ecuației lui Langmuir ($c/\Gamma = f(c)$, metoda c) [17].

Se constată că β-carotina, izozeaxantina și cantaxantina prezintă arii moleculare limită apropiate la interfața benzen/apă, ceea ce pledează pentru o orientare identică în filmul interfacial. Totuși, la β-carotină, compus cu o structură similară cantaxantinei și izozeaxantinei de care diferă numai prin lipsa grupelor polare (fig. 3), aria moleculară efectivă în strat compact împachetat apare ușor mai mare, ceea ce pledează pentru o coeziune mai redusă în film. În ceea ce privește esterul și carotinalul (fig. 3), ariile lor moleculare limită sînt mai mici, fapt legat probabil de geometria diferită a acestor molecule.

Ariile limită obținute pentru molecula pigmenților carotinoidici în film de adsorbție la interfața benzen/apă sînt în general mai mari decît cele determinate pentru secțiunea transversală a moleculelor în film etalat la interfața aer/apă, (tabelul 3), unde orientarea axei lanțului molecular este perpendiculară la interfață, după cum se va arăta în partea a doua a lucrării. Acest fapt s-ar explica prin penetrarea moleculelor de benzen între lanțurile de hidrocarbură ale filmului interfacial, care tinde să reducă forțele de coeziune dintre catenele moleculelor de pigment.

1.3. *Parametrii termodinamici de adsorbție*

Energia liberă standard de adsorbție $\Delta G°$, măsură a „tăriei" adsorbției [24], reprezintă variația potențialului chimic standard în procesul de adsorbție:

$$\Delta G° = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x}\right)_0 \left(\frac{x_s}{\pi_s}\right) \qquad (6)$$

unde π_s este presiunea interfacială standard, independentă de temperatură și x_s este fracția molară standard pentru faza de volum.

Din ecuația (6) se constată faptul că valorile absolute pentru $\Delta G°$ depind de alegerea particulară a stărilor standard. Energiile libere standard de adsorbție pot fi definite în diverse moduri, forma expresiei pentru $\Delta G°$ fiind legată de alegerea stărilor standard [1]. Totuși, presupunînd aceleași stări standard, valorile relative ale lui $\Delta G°$ pentru diferite substanțe sînt semnificative din punctul de vedere al adsorbției. Admițînd drept valori standard $\pi_s = 1$ dyn/cm pentru stratul interfacial și $x_s = 1$ pentru faza de volum, în care solutul s-ar comporta ca într-o soluție diluată ideală, relația (6) devine:

$$\Delta G° = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x}\right)_0 \qquad (7)$$

Mărimea $(\pi/x)_0$ din ecuația (7) reprezintă panta inițială a curbei $\pi = \pi(x)$, pentru $x \to 0$. Ea a fost evaluată prin derivarea ecuațiilor de tip (1), întrucît în condiții izoterme:

$$(\pi/x)_0 = -(\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}x)_0 \qquad (8)$$

Introducînd derivata din ecuația (8) în ecuația (7), s-au obținut în final energiile libere standard de adsorbție pentru pigmenții studiați.

Tabelul 3

DIMENSIUNILE MOLECULELOR DE PIGMENȚI CAROTINOIDICI, FRACȚIA DE IMERSIUNE, ARIILE MOLECULARE, PRESIUNILE DE COLAPS ȘI MODULII DE COMPRESIBILITATE PENTRU FILMELE ETALATE LA INTERFAȚA AER/APĂ.

Compusul		c_r Å	α	A_0 Å²	A_4 Å²	A_6 Å²	A_c Å²	A_p Å²	π_c, $\frac{dyn}{cm}$	C_s^{-1}, $\frac{dyn}{cm}$
Echinenona	(1)	25	0,22	60	61	53	48	38	32	151
Cantaxantina	(2)	25	0,22	60	61	53	44	38	36	145
Izozeaxantina	(3)	27	0,10	60	59	51	39	35	40	110
Dieterul metilic al izozeaxantinei	(4)	27	0,10	55	55	48	30	33	38	80
β-Apo-8′-carotinal	(5)	23	0,12	54	52	45	47	30	13	100
Esterul etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic	(6)	23	0,12	46	46	40	35	29	18	85
β-Apo-8′-carotiniliden-oxazolona	(7)	26	0,21	57	56	49	36	31	12	35
Dietilamida acidului β-apo-7′-benzoil-amino-6′-carotinoic	(8)	26	0,10	68	69	60	54	53	12	59
Retiniliden-oxazolona	(9)	15	0,32	63	56	49	48	30	7	30
Dietilamida acidului β-apo-15′-benzoil-amino-14′-carotinoic	(10)	16	0,16	88	69	60	73	53	7	41
Palmitat de retinil	(11)	16	0,11	86	61	53	47	52	17	38
		*) 14								
C_{30}-dial	(12)	27	0,10	60	61	53	40	23	32	95

* Dimensiunea lanțului palmitat.

Ținînd cont de valorile ΔG° relativ ridicate, adsorbția pigmenților carotinoidici din faza ulei la interfața benzen/apă este puternică (tabelul 2). Acest fapt este probabil rezultatul transferului grupelor polare—cap spre apa interfacială, inelul β-iononic avînd, de asemenea, o anumită polaritate. Energia liberă standard de adsorbție este aparent independentă de lungimea lanțului molecular; este plauzibil ca diferențele mici care apar să se datorească în primul rînd interacțiunilor ușor diferite ale grupelor polare cu apa interfacială.

În fine, din izotermele presiune interfacială—arie moleculară pentru filmele interfaciale de adsorbție studiate, au fost evaluate valorile modulilor de compresibilitate superficială:

$$C_s^{-1} = -A\,(\partial\pi/\partial A)_T \qquad (9)$$

folosind panta porțiunii liniare de presiuni înalte și luînd $A = A_0$.

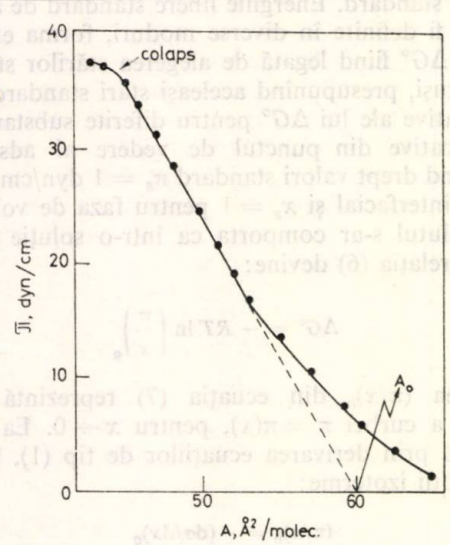


Fig. 4. Izoterma de compresiune, presiune superficială funcție de aria moleculară, pentru filmul de cantaxantină etalat la interfața aer/apă.

Menționăm că în literatură nu s-au raportat date privind compresibilitatea filmelor interfaciale solubile de la interfața lichid/lichid, aceste rezultate reprezentînd o noutate. Comparînd valorile modulilor de compresibilitate obținute la interfața lichid/lichid (tabelul 2) cu cele din literatură pentru interfața aer/apă se constată faptul că filmele interfaciale de pigmenți carotinoidici se situează la limita inferioară ($\cong$ 100 dyn/cm) sau sub această limită admisă pentru starea fizică de lichid—condensat [25].

2. Filme etalate la interfața aer/apă

Studiile autorilor privind comportarea pigmenților carotinoidici la interfața aer/apă [5—17] sînt printre primele în literatura de specialitate care raportează puține lucrări referitoare la alte carotinoide [26—32].

În continuare se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate asupra unor categorii de pigmenți carotinoidici, și anume: carotinoide, apocarotinoide, derivați apocarotinoidici și pigmenți de tip dial (fig. 3).

Proprietățile pigmenților carotinoidici în film monomolecular, monostrat insolubil etalat la interfața aer/

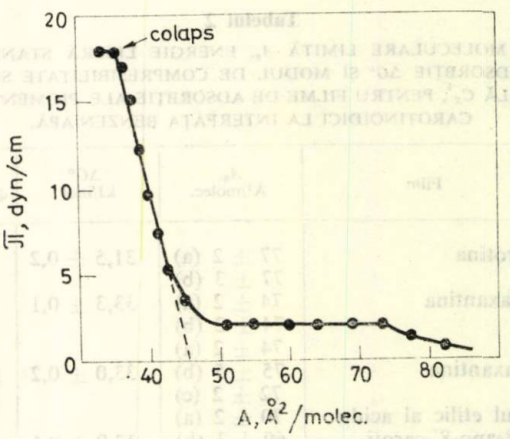


Fig. 5. Izoterma de compresiune a filmului de ester etilic al acidului ß-apo-8'-carotinoic la interfața aer/apă.

apă, au fost investigate prin intermediul izotermelor de compresiune la temperatura ambiantă (22 ± 2°C). Presiunea superficială a fost măsurată prin metoda Wilhelmy (2) cu eroarea de ± 0,5 dyn/cm, curbele de compresiune fiind reproductibile în cadrul a 2—4 Å²/moleculă.

2.1. *Izotermele de compresiune*

În figurile 4 și 5 se redau pentru exemplificare izotermele de compresiune pentru filmele de cantaxantină și respectiv ester etilic al acidului β-apo-8′-carotinoic (ester) la interfața aer/apă.

Din izotermele de compresiune ale filmelor etalate determinate direct experimental, într-un mod analog celui descris anterior pentru filmele de adsorbție s-au evaluat parametrii caracteristici comportării pigmenților la interfața aer/apă: ariile moleculare limită A_0 și modulii de compresibilitate superficială C_s^{-1} înscrișii în tabelul 3. De pe izoterme au fost estimate, de asemenea, presiunile de colaps π_c, drept presiunile cele mai înalte pînă la care pot fi comprimate filmele etalate — fapt ilustrat pe izoterme prin schimbarea de pantă la presiuni superficiale ridicate (fig. 4 și 5), precum și ariile de colaps A_c corespunzătoare (tabelul 3).

2.2. *Structura filmelor de pigmenți carotinoidici la interfața aer/apă*

Rezultatele experimentale obținute în studiul pigmenților în film etalat la interfața aer/apă au putut fi corelate cu dimensiunile moleculare. În acest scop s-a propus un model geometric pentru moleculele de carotinoide, „modelul plăcii rigide rotatoare" [16, 17].

În esență, în model se presupune delocalizarea sistemului de legături π al lanțului polienic, fapt ce rigidifică molecula. Pentru lungimile de legătură și unghiurile de valență din moleculele cu schelet carotinic s-au utilizat valorile găsite pe modelul cantaxantinei prin difracție cu raze X [18]. În cazul celorlalți atomi lungimile de legătură și unghiurile de valență au fost aproximate pe baza lungimilor de legătură date în tabelele chimice și a tipului de hibridizare. Cînd legăturile sînt simple s-a presupus o rotație liberă în jurul lor și s-a considerat conformația cea mai stabilă corespunzătoare secțiunii moleculare minime pe o direcție perpendiculară pe axa longitudinală, luînd în evidență și posibilitățile de impediment steric.

Molecula de pigment carotinoidic este imaginată ancorată în faza apoasă prin gruparea ei polară terminală hidratată. Din geometria moleculei se calculează dimensiunile a și b caracteristice grupei polare hidratate, precum și extinderea (lungimea) lanțului molecular c.

Considerînd posibilitățile de hidratare se determină adîncimea c_h la care molecula este ancorată în apă și în consecință lungimea lanțului liber c_r remanent în faza aer (tabelul 3). Final, se evaluează fracția de imersiune α, care reprezintă lungimea relativă a lanțului molecular ancorat în faza apoasă $\left(\alpha = \frac{c_h}{c}\right)$.

Drept exemplu se vor prezenta dimensiunile moleculei de cantaxantină orientată în film monomolecular

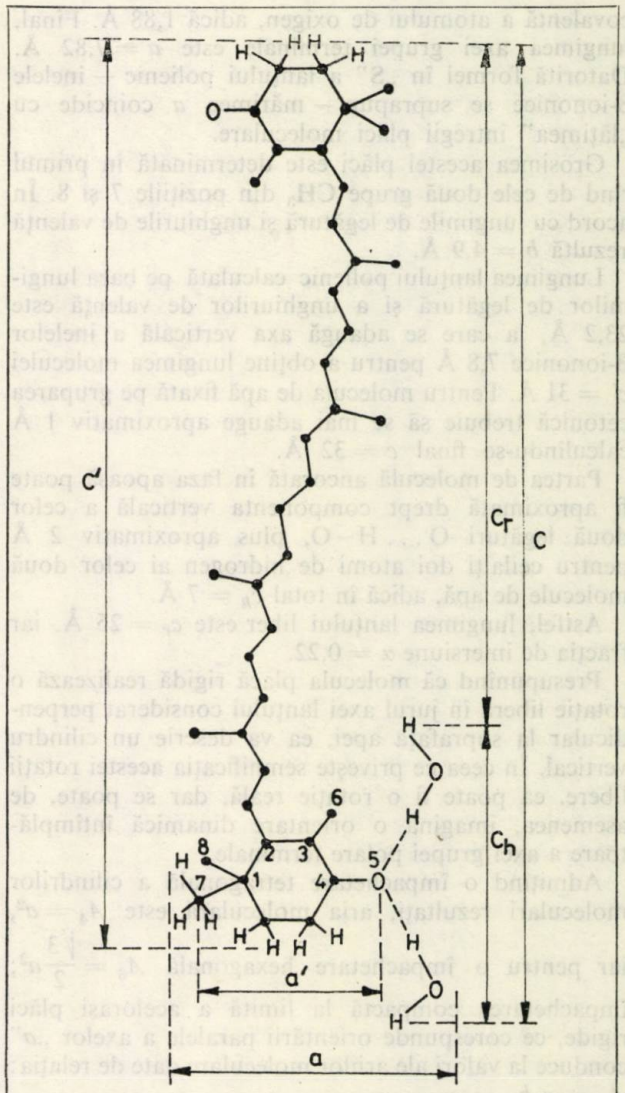


Fig. 6. Forma și dimensiunile moleculei de cantaxantină orientată în film la interfața aer/apă.

la interfața aer/apă (fig. 6). Pentru simplitate, grosimea plăcii moleculare b — perpendiculară pe planul figurii 6 — nu a fost reprezentată.

Planul atomilor (1—6) este presupus în poziție verticală, iar axa grupei terminale este luată în acest plan. Folosind lungimile de legătură și unghiurile de valență obținute prin difracție cu raze X [18], distanța dintre nucleul atomului de oxigen 5 și proiecția nucleelor atomilor de carbon 7 și 8 pe planul vertical menționat este $a' = 5{,}04$ Å. Deoarece cîte trei atomi de hidrogen sînt legați la atomii 7 și 8, se adaugă pentru proiecția legăturilor C—H 0,6 Å și pentru raza covalentă a atomului de hidrogen 0,3 Å. La cealaltă extremitate a axei grupei terminale, atomul de oxigen este presupus hidratat. Întrucît legătura π din gruparea C—O este delocalizată, cele două orbitale hibride ale atomului de oxigen, care posedă perechile de electroni neparticipanți, trebuie să fie orientate în același plan vertical. Dacă se presupune că hidratarea apare pe aceste perechi de electroni prin legături de hidrogen, trebuie să se mai adauge proiecția orizontală a legăturii O...H—O și raza

covalentă a atomului de oxigen, adică 1,88 Å. Final, lungimea axei grupei terminale este $a = 7{,}82$ Å. Datorită formei în „S" a lanțului polienic — inelele β-iononice se suprapun — mărimea a coincide cu „lățimea" întregii plăci moleculare.

Grosimea acestei plăci este determinată în primul rînd de cele două grupe CH_3 din pozițiile 7 și 8. În acord cu lungimile de legătură și unghiurile de valență rezultă $b = 4{,}9$ Å.

Lungimea lanțului polienic calculată pe baza lungimilor de legătură și a unghiurilor de valență este 23,2 Å, la care se adaugă axa verticală a inelelor β-iononice 7,8 Å pentru a obține lungimea moleculei $c' = 31$ Å. Pentru molecula de apă fixată pe gruparea cetonică trebuie să se mai adauge aproximativ 1 Å calculîndu-se final $c = 32$ Å.

Partea de moleculă ancorată în faza apoasă poate fi aproximată drept componenta verticală a celor două legături O . . . H—O, plus aproximativ 2 Å pentru ceilalți doi atomi de hidrogen ai celor două molecule de apă, adică în total $c_h = 7$ Å.

Astfel, lungimea lanțului liber este $c_r = 25$ Å, iar fracția de imersiune $\alpha = 0{,}22$.

Presupunînd că molecula placă rigidă realizează o rotație liberă în jurul axei lanțului considerat perpendicular la suprafața apei, ea va descrie un cilindru vertical. În ceea ce privește semnificația acestei rotații libere, ea poate fi o rotație reală, dar se poate, de asemenea, imagina o orientare dinamică întîmplătoare a axei grupei polare terminale.

Admițînd o împachetare tetragonală a cilindrilor moleculari rezultați, aria moleculară este $A_4 = a^2$, iar pentru o împachetare hexagonală $A_6 = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$; împachetarea compactă la limită a aceloraşi plăci rigide, ce corespunde orientării paralele a axelor „a" conduce la valori ale ariilor moleculare date de relația: $A_p = a \cdot b$.

În tabelul 3, sînt înscrise valorile experimentale caracteristice izotermelor de compresiune A_o, A_c, π_c, C_s^{-1} pentru cei 12 pigmenți carotinoidici studiați la interfața aer/apă, precum și cele calculate A_4, A_6, A_p, c_r și α, ce au fost definite.

Din tabelul 3 se observă că aria A_4 este în acord foarte bun cu valoarea experimentală A_o pentru compușii 1—8 și 12. Se poate admite astfel o împachetare tetragonală a moleculelor rotatoare la valoarea A_o a ariei moleculare.

În cazul compușilor 9, 10 și 11 valorile experimentale A_o sînt mai mari decît A_4. Aceste substanțe prezintă lanțuri libere mult mai scurte decît cele precedente. Se constată, de asemenea, că abaterea este cu atît mai importantă cu cît fracția de imersiune α este mai coborîtă. Astfel, lanțurile hidrocarbonate lungi și fracția de imersiune ridicată favorizează orientarea verticală.

În general, ariile de colaps experimentale A_c sînt mai mari decît A_p. Cîteva excepții sînt observate, de exemplu la compușii 4, 8 și 11 unde A_c nu diferă prea mult de A_p.

În ceea ce privește presiunea de colaps π_c, care reprezintă o măsură a stabilității filmului, valorile ei sînt mari în cazul moleculelor cu lanț lung (1—4, 12) deoarece forțele intermoleculare de dispersie sînt mult mai puternice decît în cazul moleculelor cu lanț scurt și astfel stabilitatea monostratului este determinată în principal de aceste forțe. Valorile π_c cele mai coborîte apar la compușii 9 și 10 care prezintă lanțul molecular cel mai scurt. Este probabil că polaritatea grupelor terminale intervine de asemenea în fenomenul complex de stabilizare a filmului.

Modulul de compresibilitate superficială C_s^{-1} pare să fie determinat în primul rînd de structura grupei polare terminale și de orientarea lanțului liber. El este mare dacă grupa polară este destul de rigidă (compușii 1—3, 5 și 12) dar este mai coborît cînd gruparea terminală conține și legături σ simple, care permit tranziții rotaționale (compușii 4 și 6) și mult mai mic în cazul grupelor terminale voluminoase și deformabile (compușii 7 și 8). Valorile C_s^{-1} sînt mai coborîte la moleculele cu lanț scurt, probabil datorită înclinării întîmplătoare a lanțurilor libere. Acest efect este mai redus în cazul moleculelor puternic ancorate în faza apoasă ale compusului 9 comparat cu 7 și mult mai mare la compusul 10 comparat cu 8, exact ca și în cazul ariilor moleculare A_o. Din tabelul 3 se constată faptul că valorile modulilor de compresibilitate superficială pentru filmele de pigmenți carotinoidici la interfața aer/apă se situează în domeniul limitelor admise pentru starea de film lichid, și anume: fie lichid condensat (compușii 1—6 și 12), fie lichid expandat (compușii 7—11) [25].

Astfel, modelul plăcii rigide rotatoare este capabil să explice caracteristicile principale ale monostraturilor de pigmenți carotinoidici: carotinoide, apocarotinoide și derivați și pigmenți de tip dial la interfața aer/apă. Modelul reprezintă totodată o contribuție la cunoașterea proprietăților, demonostrat din punctul de vedere al corelării cu structura moleculelor.

3. Concluzii

În lucrare s-au studiat filmele de adsorbție și cele de etalare ale unor pigmenți carotinoidici la interfețe fluide.

S-au investigat proprietățile filmelor de adsorbție a cinci pigmenți carotinoidici, la interfața benzen/apă. Folosind măsurători de tensiune interfacială lichid/lichid (metoda du Noüy), au fost trasate la calculator izotermele presiune interfacială — arie moleculară. Din aceste izoterme s-au estimat: ariile moleculare A_o, în film de adsorbție cvasi-saturat, energiile libere de adsorbție $\Delta G°$ și modulii de compresibilitate C_s^{-1}.

Filmele etalate la interfața aer/apă pentru 12 pigmenți carotinoidici au fost cercetate utilizînd măsurători de presiune superficială (metoda Wilhelmy). Cu ajutorul izotermelor de compresiune s-au evaluat ariile moleculare limită A_o, ariile de colaps A_c, presiunile superficiale de colaps π_c și modulii de compresibilitate C_s^{-1}.

Proprietățile de monostrat ale pigmenților carotinoidici la interfața aer/apă, au fost interpretate prin intermediul modelului molecular „placă rigidă rotatoare".

Corelarea valorilor experimentale: A_o, A_c, π_c și C_s^{-1} cu cele rezultate din modelul geometric mole-

cular, natura forţelor intermoleculare şi fracţia de imersiune a fost concludentă. Astfel, aria limită A_o pentru majoritatea pigmenţilor studiaţi este în bun acord cu valoarea A_4, adică împachetarea tetragonală este preferată în film la interfaţa aer/apă.

Comparînd proprietăţile pigmenţilor carotinoidici studiaţi la interfeţele benzen/apă şi aer/apă, interfeţe complementare, se constată următoarele:

Ariile moleculare la interfaţa benzen/apă sînt mai mari decît cele corespunzătoare pentru interfaţa aer/apă, pentru o presiune în film dată (fig. 2 şi 5). Rezultatul se explică prin faptul că moleculele de benzen pătrund între lanţurile de hidrocarbură ale filmului interfacial, tinzînd să reducă interacţiunea dintre catenele moleculelor formatoare de film.

O situaţie similară se regăseşte şi pentru valorile ariilor moleculare limită A_o (tabelul 2 şi 3), care sînt cu aproximativ 10—24 Å^2 mai mari la interfaţa benzen/apă în comparaţie cu interfaţa aer/apă. Valorile incrementului de arie nu sînt totuşi prea mari, ceea ce ar pleda pentru orientarea predominant verticală a moleculelor şi la interfaţa benzen/apă.

Valorile modulilor de compresibilitate C_s^{-1} pentru filmele de pigmenţi carotinoidici la ambele interfeţe (tab. 2 şi 3) indică în general starea superficială de lichid condensat.

Incrementele de arie şi diferenţele dintre valorile modulilor de compresibilitate la cele două interfeţe ilustrează faptul că filmele interfaciale sînt mai expandate şi mai compresibile decît monostraturile etalate.

Rezultatele şi concluziile prezentate constituie o contribuţie la cunoaşterea proprietăţilor unor componente de interes biologic la interfeţe fluide în filme de adsorbţie şi de etalare, filme implicate în sisteme naturale şi artificiale.

Bibliografie

1. LUCASSEN — REYNDERS, E. H., Progr. Surface Membrane Sci. **10**, 1976, p. 253.
2. GAINES, G. L., Jr., Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience, New York, 1976.
3. CADENHEAD, D. A., Recent Progr. Surface Sci., **3**, 1970, p. 169.
4. CHAPADOS, C. şi LEBLANC, R. M., Chem. Phys. Lett., **49**, 1977, p. 180.
5. CHIFU, E., TOMOAIA, M. şi IOANETTE, A., Gazz. Chim. Ital., **105**, 1975, p. 1225.
6. TOMOAIA, M., IOANETTE, A. şi CHIFU, E., Proceedings International Conference Colloid and Surface Science, **1**, Akad. Kiadó, Budapest, 1975, p. 559.
7. CHIFU, E., TOMOAIA, M., NICOARĂ, E. şi OLTEANU, A., Rev. Roumaine Chim., **23**, nr. 8, 1978, p. 1163.
8. CHIFU, E., TOMOAIA-COTIŞEL, M., ANDREI, Z. şi BONCIU, E., Gazz. Chim. Ital., **109**, 1979, p. 365.
9. TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi CHIFU, E., Simpozionul „Fenomene fizice şi chimice ale interfeţelor", Baia Mare, 5—6 oct. 1979.
10. TOMOAIA-COTIŞEL, M., ALBU, I. şi CHIFU, E., Stud. Univ. Babeş—Bolyai Chem., **24**, nr. 2, 1979, p. 68.
11. TOMOAIA-COTIŞEL, M., CHIFU, E., TAMAŞ, V. şi MĂRCULEŢIU, V., Rev. Roumaine Chim. **25**,, nr. 2, 1980, p. 175.
12. TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi CHIFU, E., Gazz. Chim. Ital., **109**, 1979, p. 371.
13. CHIFU, E., TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi ANDREI, Z., Stud. Univ. Babeş—Bolyai Chem., **24**, nr. 2, 1979, p. 63.
14. CHIFU, E., TOMOAIA-COTIŞEL, M. şi IOANETTE, A., Gazz. Chim. Ital., **109**, 1979, p. 397.
15. CHIFU, E. şi TOMOAIA-COTIŞEL, M., Rev. Roumaine Chim., **24**, nr. 7, 1979, p. 979.
16. ZSAKÓ, J., CHIFU, E. şi TOMOAIA-COTIŞEL, M., Gazz. Chim. Ital. *109*, 1979, p. 663.
17. TOMOAIA-COTIŞEL, M., Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1979.
18. ISLER, O., Carotenoids, Birkhäuser Verlag, Basel — Stuttgart, 1971.
19. METZLER, D. E., Biochemistry, Acad. Press New York, 1977.
20. SANFELD, A. şi STEINCHEN, A., Biophys. Chem., 3, 1975, p. 99.
21. DUPEYRAT, M. şi NAKACHE, E., Bioelectrochem. Bioenerg. **5**, 1978, p. 134.
22. CHIFU, E. şi GEBEFÜGY, I., Inovaţie, Universitatea „Babeş—Bolyai" Cluj-Napoca, nr. 20, 1969.
23. ABRAMZON, A. A., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Kluzu. Techn., **20**, nr. 11, 1977, p. 1659.
24. AVEYARD, R. şi VINCENT, B., Progr. Surface Sci., **8**, nr. 2, 1977, p. 59.
25. DAVIES, J. T. şi RIDEAL, E. K., Interfacial Phenomena, Acad. Press, New York, 1963, p. 265.
26. ROELS, O. A. şi SHAH, D.O., J. Colloid Interface Sci. **29**, 1969, p. 279.
27. LEJEUNE, V. şi TRIC, C., J. Chim. Phys., **68**, 1971, p. 105.
28. LEBLANC, R. M. şi ORGER, B. H., Biochim. Biophys. Acta, **275**, 1972, p. 102.
29. BRODY, S. S., Z. Naturforsch., **28** C, 1973, p. 97.
30. BROCKMAN, R. E. şi BRODY, S. S., Z. Naturforsch., **26** B, 1971, p. 119
31. HOTCHANDANI, S., LEBLANC, R. M. şi BOUCHER, F., Vision Res., **15**, 1975, p. 605.
32. YCKOWSKI, N. şi BRODY, S. S., Z. Naturforsch., **29**, C, 1974, p. 327

Intrat în redacţie 20.IV.1980

cronică

Al 3-lea Simpozion internaţional de chimia ciclurilor anorganice
Graz, 17—22 august 1981

În chimia organică teoretică şi aplicată, combinaţiile ciclice joacă un rol deosebit şi constituie un capitol însemnat al acestei ştiinţe. Deşi se cunosc de mult timp şi cicluri anorganice, acestea au fost practic ignorate de majoritatea chimiştilor, contestate chiar de alţii şi doar un număr mic de specialişti s-au preocupat de chimia heterociclurilor anorganice (fără carbon). Prima monografie despre ciclurile anorganice a apărut în 1960 în limba română.

În ultimii 20 de ani chimia ciclurilor anorganice a început să se constituie ca domeniu independent al chimiei anorganice, alături de chimia coordinativă, chimia organometalică, chimia solidului şi alte domenii de actualitate. La aceasta a contribuit apariţia unor noi monografii despre ciclurile anorganice şi organizarea primelor simpozioane internaţionale pe această temă (Besançon 1975, Göttingen 1978), cel mai recent avînd loc la Graz (Austria) în august 1981.

Simpozionul de la Graz a întrunit peste 100 participanţi din 15 ţări, prezentîndu-se 9 conferinţe plenare şi 63 comunicări. Conferinţele plenare şi comunicările au reflectat marea diversitate de heterocicluri anorganice cunoscute în prezent, ca şi mijloacele avansate utilizate în cercetarea acestora. Astfel conferinţele plenare s-au referit la: „Cicluri triatomice cu fosfor" (M. Baudler, R.F.G., „Cicluri fosfor (III)-azot" (R. Keat, Anglia), „Molecule homociclice de sulf" (R. Steudel, R.F.G., „Oxidarea şi reducerea ciclurilor anorganice" (H. Bock, R.F.G.,) „Cicluri cu sulf-azot" (T. Chivers, Canada), „Heterocicluri cu sulf şi metale" (M. Schmidt, R.F.G.,) „Metalocicluri" (H. Vahrenkamp, R.F.G.), „Cicluri anorganice cu acţiune anticanceroasă" (J. F. Labarre, Franţa), „Chimia ciclopolisilanilor" (R. West, S.U.A.). Aceste conferinţe, ca şi comunicările originale, au reflectat tendinţele cele mai noi în chimia ciclurilor anorganice, posibilităţile variate de a construi cicluri fără carbon cu participarea celor mai diverse elemente, particularităţi structurale, izomerii şi reacţii neaşteptate, aplicaţii practice promiţătoare. A reieşit că heterociclurile anorganice nu imită pur şi simplu ciclurile organice, ci se disting mai ales prin reacţii şi conformaţii moleculare specifice şi mult mai variate.

Participanţii români au prezentat două comunicări: „Reacţii de interconversie a ciclurilor anorganice" (I. Haiduc şi M. Curtui) şi „Recenzarea literaturii ciclurilor anorganice în Chemical Abstracts — analiză critică" (I. Haiduc).

Specialiştii din domeniul chimiei ciclurilor anorganice, care s-au întîlnit la Graz a treia oară, au ajuns să se cunoască, să stabilească legături ştiinţifice. Întîlniri ca aceasta permit cunoaşterea unor rezultate cu un an-doi înaintea publicării în reviste, comunicările prezentate la simpozion aducînd date mai recente, încă netrimise la tipar.

Sînt demne de remarcat buna organizare şi respectarea strictă a programului, ceea ce a permis participanţilor să-şi aleagă comunicările care îi interesau.

Comitetul ştiinţific internaţonal, compus din E. Hengge (Austria), E. Nachbaur (Austria), M. Baudler (R.F.G.), J. C. Van de Grampel (Olanda), I. Haiduc (România), J. F. Labarre (Franţa), L. D. Quin (S.U.A.), A. Schmidpeter (R.F.G.), R. A. Shaw (Anglia) şi U. Wannagat (R.F.G.) a acceptat invitaţia de a desfăşura următorul simpozion (1984) în Israel şi a propus organizarea simpozionului din 1987 în România.

I. Haiduc

OLIMPIA ZDRAFCU
MARIA BREZEANU

Combinații complexe polinucleare ale molibdenului (VI).
I. Derivați cu bismut

C.Z. 546.776–386

Au fost sintetizate trei serii de combinații complexe polinucleare care conțin molibden și bismut în sistemul: Na_2MoO_4 — $BiCl_3$ — bază (unde baza este NaOH, NH_3 și piridină) care corespund următoarelor formule generale:

$Na_2[MoO_4(BiOCl)_n] \cdot 2H_2O$ $\quad n = 2, 4, 6$
$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3(BiOCl)_n] \cdot xH_2O$ $\quad n = 1, 2, 4, 6;\ x = 2, 6$
$(py\ H)_2[MoO_2Cl_4(BiOCl)_n] \cdot 6H_2O$ $\quad n = 1, 2$

Compușii obținuți au fost caracterizați prin analiză chimică elementară și spectre de vibrație.

Three series of polynuclear complex compounds containing molybdenum and bismuth were synthesized in the system Na_2MoO_4 — — $BiCl_3$ — Base (NaOH, NH_3 and py) which correspond to the following general formulas:

$Na_2[MoO_4(BiOCl)_n] \cdot 2H_2O$ $\quad n = 2,4,6$
$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3(BiOCl)_n] \cdot xH_2O$ $\quad n = 1,2,4,6;\ x = 2,6$
$(pyH)_2[MoO_2Cl_4(BiOCl)_n] \cdot 6H_2O$ $\quad n = 1,2$

The compounds obtained were characterized by elemental chemical analyses and vibrational spectra.

Синтетизировались три группы полиядерных комплексных соединений, содержащих молибден и висмут в системе: $Na_2M_oO_4$—$BiCl_3$— *основание (где основанием является* NaOH, NH_3 *и приридин), имеющих следующие общие формулы:*

$Na_2[M_oO_4(BiOCl)_n] \cdot 2H_2O$
($n = 2,4,6$); $(NH_4)_3[M_oO_3Cl_3(BiOCl)_n] \cdot XH_2O$
($n = 1,2,4,6$; $x = 2,6$); $(pyH)_2[M_oO_2Cl_4(BiOCl)_n] \cdot 6H_2O$ ($n = 1,2$)

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью химического элементарного анализа и вибрационных спектров.

Literatura de specialitate semnalează un număr relativ redus de combinații complexe heteropolinucleare ale molibdenului (VI).

Printre acestea pot fi menționate combinațiile complexe polinucleare ale molibdenului (VI) cu fierul [1], cobaltul [2, 3], în care anionul molibdat poate funcționa ca ligand mono- respectiv bidentat; de asemenea, se cunoaște o combinație care conține molibden și zinc [4] cu o stereochimie mai puțin cunoscută.

În prezent, cele mai studiate sisteme heteropolinucleare ale molibdenului sînt sistemele oxidice, pe bază de MoO_3, cu diferiți oxizi metalici, care sînt folosite drept catalizatori cu o înaltă activitate într-o serie de procese chimice.

Datorită acestui fapt, în lucrare autorii și-au propus un studiu asupra sistemului Na_2MoO_4: $BiCl_3$: bază, în care baza este NaOH, NH_3 și piridina, urmărind stabilirea naturii speciilor care se formează și domeniul lor de stabilitate, ca și caracterizarea acestora.

Chim. OLIMPIA ZDRAFCU și prof. dr. doc. MARIA BREZEANU, Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică.

În urma studiului efectuat au fost obținute o serie de combinații complexe care conțin molibden și bismut cu următoarele formule generale:

$Na_2[MoO_4(BiOCl)_n] \cdot 2H_2O$ $\quad n = 2, 4, 6.$
$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3(BiOCl)_n] \cdot X\ H_2O$ $\quad n = 1, 2, 4, 6;\ X = 2, 6$
$(py\ H)_2[MoO_2Cl_4(BiOCl)_n] \cdot 6H_2O$ $\quad n = 1, 2.$ (1)

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară și spectre de vibrație.

Partea experimentală

Sinteza și analiza combinațiilor.

$Na_2[MoO_4(BiOCl)_n] \cdot 2H_2O$ $\quad n = 2,\ 4,\ 6$ (1)

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,1 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în 5 ml HCl (1:1) se adaugă o cantitate variabilă de $BiCl_3$, și anume: 0,13, 0,26, 0,39, 0,52, 0,65 0,78 g și exces corespunzător raportului molar Na_2MoO_4: $BiCl_3$ de 1:1, 1.2 . . . 1—6 și exces. Din soluția obținută prin adăugare de NaOH 10% pînă la $pH = 7$, se obțin combinații de culoare galbenpal, care se filtrează după circa o jumătate de oră, se spală cu alcool etilic și se usucă în aer.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizei elementare a combinațiilor obținute.

Combinația (1) se obține la rapoartele Mo:Bi de 1:2 și 1:3, iar combinația (2) pentru rapoartele 1:4 și 1:5. Compusul (3) s-a obținut chiar la un conținut în $BiCl_3$ mai mare decît cel corespunzător raportului 1:6.

$$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3(BiOCl)_n]\cdot xH_2O \quad \begin{matrix} n = 1, 2, 4, 6; \\ x = 2, 6 \end{matrix} \qquad (2)$$

Sinteza acestor combinații s-a efectuat în condiții identice din punctul de vedere al cantităților celor două componente (al rapoartelor MoO_4^{2-}: $BiCl_3$) cu cele indicate la punctul 1.

Separarea combinațiilor se face prin adăugare de amoniac concentrat pînă la $pH = 7$. Compușii separați se filtrează după circa o jumătate de oră, se spală cu puțină apă (pentru a se evita hidroliza) și alcool.

$$(pyH)_2[MoO_2Cl_4\cdot(BiOCl)_n]\cdot 6H_2O \qquad n = 1, 2 \qquad (3)$$

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,1 g $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ în 5 ml HCl (1 : 1) se adaugă 0,13 g, respectiv 0,26 g $BiCl_3$, corespunzător raportului Mo : Bi de 1 : 1 și 1 : 2.

Separarea combinațiilor se face prin adăugare de piridină pînă la $pH = 2-3$; compușii obținuți se filtrează imediat și se spală cu alcool.

Bismutul și clorul sau dozat gravimetric sub formă de Bi_2O_3, respectiv AgCl [5]. După separarea bismutului, molibdenul s-a determinat gravimetric sub formă de oxinat [6].

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss-UK 20 folosindu-se tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Rezultate și discuții

Pentru a se stabili natura combinațiilor care se pot forma în sistemele considerate, sinteza a fost efectuată în condiții experimentale diferite în ceea ce privește următorii parametri:

— raportul componentelor MoO_4^{2-}: $BiCl_3$;
— pH-ul mediului de reacție;
— natura bazei.

Pentru primul parametru s-a ales o gamă relativ mare de valori, și anume de la 1:1 la 1:6 și exces.

Rezultatele obținute referitoare la contribuția acestui parametru permit să se facă unele aprecieri, și anume:

— natura speciei care se separă, în sensul conținutului în cele două componente, molibden, respectiv bismut, nu coincide cu compoziția amestecului de reacție. Astfel, deși s-a folosit o gamă relativ mare de valori ale raportului Mo : Bi, nu s-au izolat combinații pentru rapoartele Mo:Bi de 1:3 și 1:5; în unele cazuri, o combinație dată se obține la rapoarte diferite ale componentelor;

— raportul maxim de combinare Mo: Bi care se poate realiza în aceste combinații este de 1:6 pentru cazul în care baza este NaOH, NH_3 și de 1:2 pentru piridină, chiar dacă se folosește un exces cu $BiCl_3$. Cel de-al doilea parametru, pH-ul mediului de reacție, influențează în special natura oxospeciei Mo(VI).

În general s-a lucrat la un pH slab acid sau neutru, la care s-au putut izola combinații stabile; cînd baza folosită a fost piridina, izolarea combinațiilor a fost posibilă la un pH acid ($pH = 2-3$).

În condițiile de sinteză menționate, bismutul intră în compoziția combinațiilor obținute sub formă de BiOCl, aceasta datorită tendinței sărurilor de Bi(III) de a hidroliza chiar în mediu acid.

Natura bazei influențează atît compoziția combinațiilor izolate (din punctul de vedere al conținutului în cele două componente), cît și natura oxospeciei Mo(VI), care se formează în aceleași condiții de pH. Astfel, plecînd de la o soluție de Na_2MoO_4 în HCl 5M, folosind ca bază NH_3, s-a obținut specia $MoO_3Cl_3^{3-}$, iar pentru NaOH, anionul MoO_4^{2-}.

Cînd baza folosită este piridina, sau izolat combinații care conțin oxospecia $MoO_2Cl_4^{2-}$.

Pe baza datelor analizei chimice elementare corelate cu datele spectrelor în IR., formularea cea mai posibilă atribuită combinațiilor izolate este următoarea:

$Na_2[MoO_4\ BiOCl_n]\cdot 2H_2O$ — $n = 2, 4, 6.$
$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3(BiOCl)_n]\cdot xH_2O$ — $n = 1, 2, 4, 6$: $x = 2, 6$
$(pyH)_2[MoO_2Cl_4(BiOCl)_n]\cdot 6H_2O$ — $n = 1, 2.$

Toate combinațiile sintetizate se prezintă sub forma unor pulberi cristaline de culoare galben-pal, culoare ce se intensifică cu creșterea conținutului de bismut.

Prin încălzirea la 110°C toate combinațiile sintetizate suferă o scădere în greutate, corespunzătoare pierderii moleculelor de apă. Toate combinațiile sintetizate sînt insolubile în solvenți organici, iar în apă hidrolizează.

Solubilitatea redusă a compușilor obținuți nu permite determinări de conductivități electrice.

Pentru caracterizarea completă a combinațiilor sintetizate în sensul precizării speciilor care pot apărea, spectroscopia de vibrație (IR) s-a dovedit o metodă foarte indicată.

În acest sens au fost studiate domeniile în care absorbția este atribuită modurilor de absorbție a oxospeciilor Mo(VI) și a celorlalți liganzi prezenți în sfera de coordinare.

Un interes deosebit îl prezintă domeniul de absorbție caracteristic vibrațiilor de valență ale legăturii molibden—oxigen, deoarece atît vibrațiile de valență, cît și cele de deformare ale acestei legături dau benzi intense și caracteristice în spectrul în IR și Raman. Avîndu-se în vedere caracterul de legătură multiplă al legăturii Mo—O, valoarea frecvenței $\nu_{Mo=O}$ depinde de natura oxospeciei (numărul de atomi de oxigen terminali) și natura celorlalți liganzi din sfera de coordinare.

Astfel, frecvența $\nu_{Mo=O}$ se deplasează spre numere de undă mai mari în ordinea $MoO^{4+} > MoO_2^{2+} > MoO_3$, adică cu creșterea numărului de atomi de oxigen terminali, respectiv cu scăderea caracterului π al legăturii molibden—oxigen.

În tabelul 1 sînt prezentate frecvențele de vibrație ale unora din combinațiile de tipul $Na_2[MoO_4(BiOCl)_n]2H_2O$ și liganzilor în stare liberă sau coordinați.

Din examinarea datelor cuprinse în acest tabel se constată următoarele:

Tabelul 1

Nr. crt.	Combinația	Mo, %		Bi, %		Cl, %		Na, %		H_2O %	
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	$Na_2[MoO_4 2BiOCl]\cdot 2H_2O$	12,57	12,31	54,78	54,41	9,30	9,74	6,02	5,62	4,17	3,63
2	$Na_2[MoO_4 4BiOCl]\cdot 2H_2O$	7,47	7,31	65,11	65,29	11,05	11,0	3,58	3,39	2,80	2,52
3	$Na_2[MoO_4 6BiOCl]\cdot 2H_2O$	5,32	5,28	69,47	70,88	11,80	11,31	3,54	2,33	1,99	1,74

Tabelul 2

Nr. crt.	Combinația	Mo, %		Bi, %		Cl, %		N, %		H_2O, %	
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3\cdot BiOCl]\cdot 2H_2O$	15,96	16,21	34,77	33,87	23,62	24,10	6,98	6,31	5,99	6,05
2	$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3 2BiOCl]\cdot 2H_2O$	11,13	10,46	48,56	49,22	20,60	21,19	4,87	5,19	4,18	4,45
3	$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3 4BiOCl\cdot]\cdot 4H_2O$	6,54	6,47	57,47	58,21	17,08	18,47	2,88	2,62	7,42	6,75
4	$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3 6BiOCl]\cdot 4H_2O$	4,85	3,76	63,47	62,33	16,17	16,15	2,12	2,37	5,46	6,13

Tabelul 3

Nr. crt.	Combinația	Mo, %		Bi, %		Cl, %		N, %		H_2O, %	
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	$(pyH)_2[MoO_2Cl_4BiOCl]\cdot 6H_2O$	12,01	12,33	26,12	27,16	22,23	23,03	3,50	3,28	13,15	14,67
2	$(pyH)_2[MoO_2Cl_4 2BiOCl]\cdot 6H_2O$	9,06	9,47	39,66	39,67	20,11	19,20	2,64	2,78	10,18	11,68

Tabelul 4

FRECVENȚELE ÎN IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE COMBINAȚIILOR OBȚINUTE DE TIPUL $Na_2[MoO_4(BiOCl)_n]\cdot 2H_2O$ ȘI ATRIBUIRILE BENZILOR OBSERVATE

Combinația	BiO	Frecvențele de vibrație ale legăturii Mo—O	Frecvențele de vibrație ale apei de rețea	
			ν_{OH} strch	δ_{H-OH}
BiOCl	535—540			
$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$(Td)		297(ν_1)832—817; 805(ν_3)	3440; 3260	1695 1675
Apa de rețea			3350—3540	1630
$Na_2[MoO_4(BiOCl)_2]\cdot 2H_2O$	550	900, 835, 850, 725	3430	1615
$Na_2[MoO_4(BiOCl)_4]\cdot 2H_2O$	550	900 840 720	3450	1620

— prezența molibdenului (VI) sub formă de anion molibdat care prezintă benzi de absorbție caracteristice vibrațiilor de valență $\nu_{Mo=O}$ la 835 ± 5 cm^{-1}, 850 și 900 și o bandă intensă la 720 ± 5 cm^{-1}, atribuită vibrației de valență $\nu_{Mo=O_b}$ (O_b atom de oxigen legat în punte între doi atomi de molibden sau cu un alt atom metalic).

Atribuirea acestor benzi s-a făcut pe baza datelor semnalate în literatură [7, 8].

Comparînd datele indicate în tabelul 1 cu cele semnalate în literatură pentru $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ [9, 10], se constată o modificare a numărului și poziției benzilor de absorbție atribuită legăturii molibden-oxigen.

Deplasarea benzilor atribuite vibrațiilor de valență $\nu_{Mo=O}$ spre numere de undă mai mari, precum și apariția în plus a unei benzi intense în regiunea 720 ± 5 cm^{-1} indică posibilitatea ca ionul molibdat să fie legat cu ligandul BiOCl prin punți de oxigen.

În tabelul 2 sînt prezentate frecvențele de vibrație ale unora din combinațiile de tipul $(NH_4)_3[MoO_3Cl_3\cdot(BiOCl)_n]\cdot 2H_2O$.

Examinarea datelor din acest tabel permite să se tragă următoarele concluzii:

Tabelul 5

FRECVENȚELE ÎN IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE UNORA DIN COMBINAȚIILE OBȚINUTE DE TIPUL $(NH_4)_3[MoO_3Cl_3 (BiOCl)_n]\cdot X\ H_2O$ ȘI ATRIBUIRILE BENZILOR OBSERVATE

Combinația	ν_{BiO}	Frecvențele de vibrație ale legăturii Mo—O	Frecvențele de vibrație ale NH_4Cl	Frecvențele de vibrație ale apei de rețea
BiOCl	534—540	—	ν_{NH_3} δ_{NH_3} δ_{sNH_3}	ν_{OH} δ_{H-OH}
$[MoO_3F_3]$ $(NH_4)_3$	—	902 825	—	—
MoO_3 · dien	—	876 824	—	
MoO_3 vap $[MoO_4]$ *	—	969 815	—	—
NH_4Cl	—	— —	3138 1710 1403	—
Apă de rețea	—	— —	—	3 350— 1630 3 500
$(NH_4)_3$ $[MoO_3Cl_3BiOCl]\cdot 2H_2O$	540	930 855 728	3150 1705 1403	3 420— 1620 3 550
$(NH_4)_3[MoO_3Cl_3(BiOCl)_6]\cdot 6H_2O$	545	930 875 725	3145 1703 1401	3 430— 1615 3 500

Tabelul 6

FRECVENȚELE ÎN IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE UNORA DIN COMBINAȚIILE OBȚINUTE DE TIPUL (py H_2) $[MoO_2Cl_4 (BiOCl)_n\cdot 6H_2O]$ ȘI ATRIBUIRILE BENZILOR OBSERVATE

Combinația	ν_{BiO}	Frecvențele de vibrație caracteristice legăturii Mo—O	Frecvențele de vibrație ale py coordinate	Frecvențele de vibrație ale ionului pyH+	Frecvențele de vibrație ale apei de rețea
BiOCl	535—540	—	—	—	—
py coordinată	—	—	416 690 1065 1490 431 715 1040 1450 1015 1608	—	—
py H^+	—	—	—	1250 1327 1297 1540 3065— 3170	—
$Na_2(MoO_2Cl_4)$ $Cs_2(MoO_2Cl_4)$	—	960 922 919 892	—	—	—
Apă de rețea	—	—	—	—	3350 1630 3500
$(pyH)_2[MoO_2Cl_4BiOCl]\cdot 6H_2O$	535	945 905 860	485 615 1020 1487 440 640 1055 749	1250 1540 1327 3075 3170	3430 1630
$(pyH)_2[MoO_2Cl_42BiOCl]\cdot 6H_2O$	537	905 860 945	490 640 1010 1640 675 1045 1490 710 1055	1200 1335 1535 3060 3210	3430 1630

— prezența oxospeciei *cis*-MoO_3, caracterizată prin două benzi de absorbție în regiunea 850—1000 cm^{-1}, atribuite vibrației de valență $\nu_{Mo=O}$, și o bandă intensă la 730—780 cm^{-1}, atribuită vibrației ν_{Mo-Ob}, datele obținute fiind confirmate de cele semnalate în literatură [11] pentru combinațiile complexe de tipul $[MoO_3X_3)^{3-}$ și MoO_3 *L* (*L*=ligand tridentat);

— prezența benzilor caracteristice tuturor modurilor de vibrație a ionului NH_4^+ [12] confirmă formularea dată acestor combinații. Prezența în spectrele în IR ale combinațiilor studiate (tabelele 1 și 2) a unei benzi intense la 720 ± 5 cm^{-1} indică posibilitatea existenței unei legături prin punți de oxigen de tipul Mo—O—Bi între oxiclorura de bismut și oxospeciile

Mo(VI) [în care molibdenul poate fi într-o înconjurare octaedrică (MoO_6) sau tetraedrică (MoO_4)].

În tabelul 3 sînt prezentate datele spectrale caracteristice combinațiilor de tipul $(pyH)_2[MoO_2Cl_4(BiOCl)_h]\cdot 6H_2O$. Din examinarea datelor cuprinse în acest tabel reiese prezența în aceste combinații a Mo(VI) sub forma oxospeciei *cis*-MoO_2^{2+}, care prezintă două benzi de absorbție caracteristice în regiunea 870—950 cm^{-1} [13].

Datele spectrale în IR confirmă prezența în combinațiile de acest tip a ionului piridiniu, pyH^+, care prezintă benzi de absorbție caracteristice la 1 250, 1 297, 1 327 și 1 540 cm^{-1} [14], în afară de cele caracteristice piridinei [15].

Pe baza datelor spectrale în IR prezentate în tabelele 1—3 se poate ajunge la concluzia prezenței în toate combinațiile studiate a ligandului BiOCl; frecvența vibrației de valență ν_{Bi-O} se găsește la valori apropiate de cele semnalate în literatură [16]; prezența în spectrele tuturor combinațiilor a benzilor corespunzătoare modurilor de vibrație a apei de rețea [17].

Obținerea și caracterizarea combinațiilor complexe polinucleare ale molibdenului cu alte metale prezintă un interes deosebit. Aceasta pe de o parte datorită noutății, iar pe de altă parte, datorită faptului că aceste combinații pot reprezenta o sursă importantă pentru obținerea oxizilor micști.

Bibliografie

1. MITCHELL, P. C. H., PARKER A., J. Chem. Soc. (D), 1976, p. 1821
2. COOMBER, R., GRIFFITH,. W. P.. J. Chem. Soc. (A), 1968, p. 1128
3. SHARMA, C. L., SHARMA, S., J. Inorg. Nucl. Chem., 39, nr. 7, 1977, p. 1240.
4. CLEARFIELD, A., GgAPAL, R., SALDARRINGA-MOLINA, C. H. Inorg. Chem. 16, nr. 3, 1977, p. 628.
5. MACAROVICI, C., Chimie analitică cantitativă, Gravimetria 1959, p. 134 și 170.
6. POPA, GR., MOLDOVEANU, S., Analiza chimică cantativă cu reactivi organici, Ed. tehnică, 1969, p. 253.
7. MITCHELL, P. C. H., TRIFIRO, F., J. Chem. Soc. (A), 1970, p. 3183
8. RIEFFE, W. M., BAKER, W. A., J. Am. Chem. Soc., 90,, 1968, p. 4794
9. SCHWING-WEILL, M. J., ARNOUD-NEU, F., Bull. Chim. Fr., 3, 1970, p. 853.
10. BUSSEY, R. H., KELLER, O. L., J. Chem. Phys., 41, 1964, p. 215.
11. GRIFFITH, W. P., J. Chim. Soc. (A), 1969, p. 211.
12. NAKAMOTO, K., The Infrared Spectra of Inorganic Compunds, John Willey, Sons. Inc. New-York, 1963, p. 143.
13. MOORE, F. W., RICE, R. E., Inorg. Chem. 7, 1968, p. 2510.
14. ADAMS, O. M., Metal ligands and Related Vibrations, New York, 1968.
15. KOCESZ L.V., KUPASHOVA I.M. SHOD'KO N.N, UMREYKO D. S—Zh. Neorg. Khim 23, nr. 10,1978, p 2750.
16. RULMONT, A., Compt. Rend., ser. C — 272, 1971, p. 1364.
17. LUCCHESI, P. J., GLASSON, W. A., J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, p. 1347.

Intrat în redacție 25.I.1980

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
Secția chimie — comisia de chimie analitică

INSPECTORATUL ȘCOLAR AL MUNICIPIULUI BUCUREȘTI

organizează în sala „Casei corpului didactic" ciclul de conferințe cu tema:
„ASPECTE ACTUALE ALE CHIMIEI ANALITICE"
după următorul program:

30 septembrie 1981: Corelații între probă și parametrii operaționali ai procesului analitic.
G.E. Baiulescu, Institutul politehnic București.

28 octombrie 1981: Procedeu de preparare și folosire a etaloanelor sintetice aleatoare pentru metodele fizice de analiză chimică.
D. Ciomîrtan, Institutul de cercetări și proiectări pentru tehnologia sticlei.

25 noiembrie 1981: Spectrometrie în IR cu transformată Fourier — Aplicații în chimie.
S. Bădilescu, Combinatul petrochimic, Pitești.

16 decembrie 1981: Cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă și prin perechi de ioni.
V.A. Ilie, ICECHIM, București

27 ianuarie 1982: Electrodul sumă — un nou electrod cu implicații în electrochimia analitică.
N. Bonciocat, Institutul de energetică chimică și biochimică, București.

24 februarie 1982: Aspecte noi în spectrometria atomică.
J. Fazekaș, Centrul de spectrometrie analitică, București.

31 martie 1982: Tehnici polarografice actuale.
F. Bănică, Institutul politehnic București.

28 aprilie 1982: Analiza automată a poluanților atmosferici.
P. Mărcuță, Institutul de meteorologie și hidrologie, București.

26 mai 1982: Aparatura de laborator a anilor '82.
E. Cordoș, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca.

30 iunie 1982: Chemometrie (Chemometrics).
S. Moldoveanu, Institutul Național de Chimie, București.

Toate conferințele încep la orele 17,00.

SOLOMON STERNBERG
DORU CONSTANTINESCU
VALENTIN COTÎRȚA

Influența temperaturii asupra procesului de reducere a oxigenului pe platină

C.Z. 66.094 17

Lucrarea este consacrată evoluției anodice și catodice a oxigenului pe platină, în intervalul de temperaturi — 15 +10°C. Folosind metoda voltametriei liniare ciclice s-a determinat dependența dintre temperatură și curentul maxim de reducere a oxigenului, precum și cantitatea de oxigen adsorbit.
Rezultatele experimentale indică o dependență accentuată între cinetica procesului și temperatură, maximul curentului de reducere al oxigenului micșorîndu-se de două ori prin scăderea temperaturii de la 10 la — 15°C.

The anodic and cathodic evolution of oxygen on platinum between — 15° and +10°C is studied. Using the cyclic linear voltametry method, the temperature dependence of maximum current of oxygen reduction as well as of the amount of oxygen adsorbed, are determined. The results indicate a marked dependence between the kinetics of the process and temperature, the maximum current of oxygen reduction decreasing nearly twice when the temperature is lowered from 10° to — 15°C.

Исследовано электровосстановление кислорода на платиновом электроде при температурах от —15 до 10°C, путем линейной вольтаметрии; установлено влияние температуры на количество адсорбирующегося кислорода и на максимальный ток восстановления кислорода.

Interesul deosebit de care se bucură reacția de reducere a oxigenului pe diverși electrozi [1—7] se datorește faptului că oxigenul este un oxidant convenabil și ușor accesibil pentru sursele chimice de curent.

S-a observat experimental [8] că temperatura influențează puternic caracteristicile volt-ampermetrice ale electrozilor de oxigen, atît datorită modificării proprietăților catalitice, cît și proceselor de transfer de masă.

Lucrările experimentale referitoare la influența temperaturii asupra evoluției oxigenului se referă cu predilecție la temperaturi mai mari de 25°C și abordează, în principal, comportarea anodică [9—15]. Cercetările efectuate la temperaturi mai scăzute sînt legate de formarea O_3; ele se referă, deci, la supratensiuni foarte mari și sînt destinate elucidării procesului anodic de descărcare a oxigenului pe platină. Din lucrările menționate a rezultat — cel puțin calitativ — că odată cu scăderea temperaturii supratensiunea crește, fie că este vorba de evoluția anodică sau de cea catodică a oxigenului pe platină.

Prof. dr. ing. SOLOMON STERNBERG, dr. ing. DORU CONSTANTINESCU. Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică, Ing. VALENTIN COTÎRȚĂ, Întreprinderea Electrocord, București.

Prin acest studiu autorii și-au propus să studieze reacția de reducere a oxigenului pe platină în intervalul de la —15°C pînă la 10°C, temperaturi la care sînt destinate să lucreze în mod obișnuit sursele chimice de curent. În cercetările efectuate s-a folosit metoda voltametriei liniare ciclice, interpretarea rezultatelor făcîndu-se pe baza considerațiilor teoretice ale lui Will și Knorr [2], Nicholson și Shaine [8] și Gileadi și Scrinivasan [14].

Partea experimentală

Pregătirea electrodului de platină s-a efectuat la începerea unei serii de experiențe și a constat în tratarea electrodului cu amestec oxidant și acetonă.

Reproductibilitatea rezultatelor a fost bună, confirmînd punctul de vedere al lui Yeager [15], care susține că în condițiile oferite de voltametria liniară ciclică nu mai este necesară pretratarea temporară la o viteză de variație apreciabilă a potențialului. În acest sens, înainte de începerea determinărilor propriu-zise, electrodul a fost polarizat 3 min. în intervalul de potențial de la —1700 mV la +100 mV,

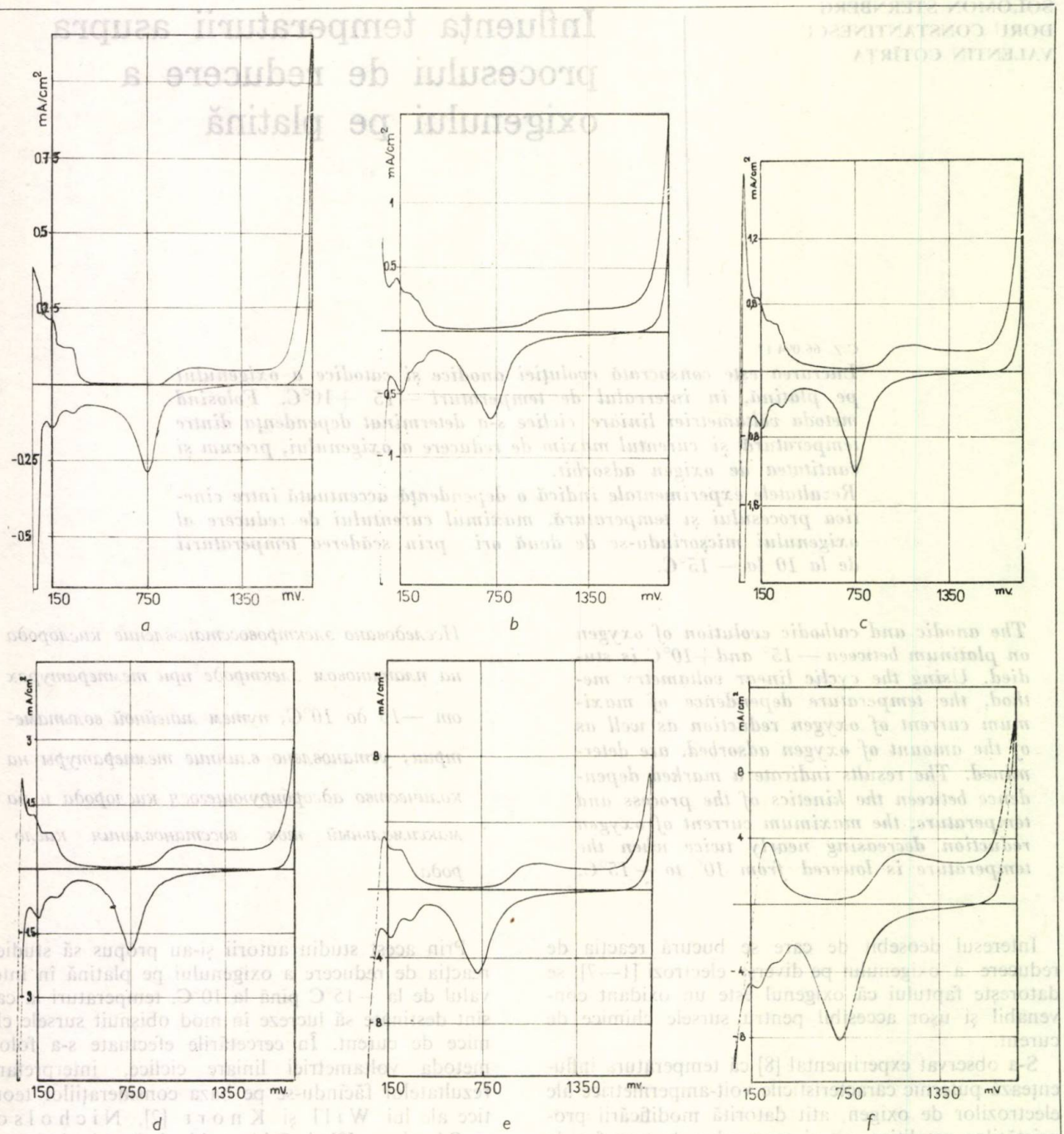


Fig. 1. Voltamograme trasate la temperatura de 10°C, pentru diferite viteze de variație a potențialului: *a* — 18 mV/s; *b* — 46,8 mV/s; *c* — 89 mV/s; *d* — 178 mV/s; *e* — 468 mV/s; *f* — 900 mV/s.

la o frecvență de un ciclu pe secundă, în scopul reducerii filmelor de oxizi.

Toate determinările s-au efectuat într-o soluție de H_2SO_4 3 M.

Potențialele au fost calculate în raport cu potențialul electrodului saturat de calomel.

Potențialul a fost menținut constant între electrodul de lucru și electrodul de comparație cu ajutorul unui potențiostat Wenking, cu timpul de răspuns de 1 s. Impulsurile triunghiulare au fost obținute de la un generator de funcții Philips PM 5168.

Experiențele au fost efectuate la viteze de baleiaj cuprinse între 18 și 900 mV/s. Pentru deplasarea impulsului în domeniul dorit s-a suprapus peste semnalul triunghiular simetric un semnal de curent continuu, de la o sursă stabilizată.

Voltamogramele au fost trasate cu ajutorul unui înregistrator X—Y Philips PM 8120, cu o rezistență de intrare de 10 MΩ pe toate scalele și o sensibilitate maximă de 0,05 mV/cm.

Pentru determinarea cantităților de electricitate s-au integrat curbele I—t, folosind un calculator Hewlett Packard 9830 A prevăzut cu un cititor de curbe. Cititorul de curbe a avut pasul de citire de 1 mm, pentru o distanță mai mare de 20 mm, și de 0,71 mm, pentru o distanță mai mică de 20 mm.

Trasarea dependenţelor liniare s-a realizat la acelaşi calculator, obţinîndu-se şi factorul de mediere a dreptelor.

Rezultate experimentale

Determinările experimentale au fost efectuate la următoarele temperaturi: 10°C (fig. 1); 0°C (fig. 2); −5°C (fig. 3) şi −15°C (fig. 4). Pentru fiecare temperatură s-au trasat cîte şase voltamograme, corespunzătoare următoarelor viteze de variaţie a potenţialului: 18 mV/s (*a*); 46,8 mV/s (*b*); 89 mV/s (*c*); 178 mV/s (*d*); 468 mV/s (*e*) şi 900 mV/s (*f*).

Valoarea curentului maxim de reducere a oxigenului depinde de viteza de baleiaj a potenţialului; viteze mari de baleiaj vor duce la cantităţi mai mici de oxigen adsorbit şi, implicit, la micşorarea curentului de reducere. O influenţă similară o are valoarea-limită a potenţialului de polarizare anodică (fig. 5); cu cît acest potenţial este mai electropozitiv, cu atît cantităţile de oxigen adsorbit şi, respectiv, redus vor fi mai mari. Avîndu-se în vedere faptul că oxigenul adsorbit la potenţiale diferite formează legături Pt—O de natură diferită, s-a menţinut în toate experienţele aceeaşi valoare a potenţialului maxim de polarizare anodică.

Interpretarea rezultatelor experimentale

După cum rezultă din voltamogramele obţinute la diferite temperaturi şi viteze de variaţie a potenţia

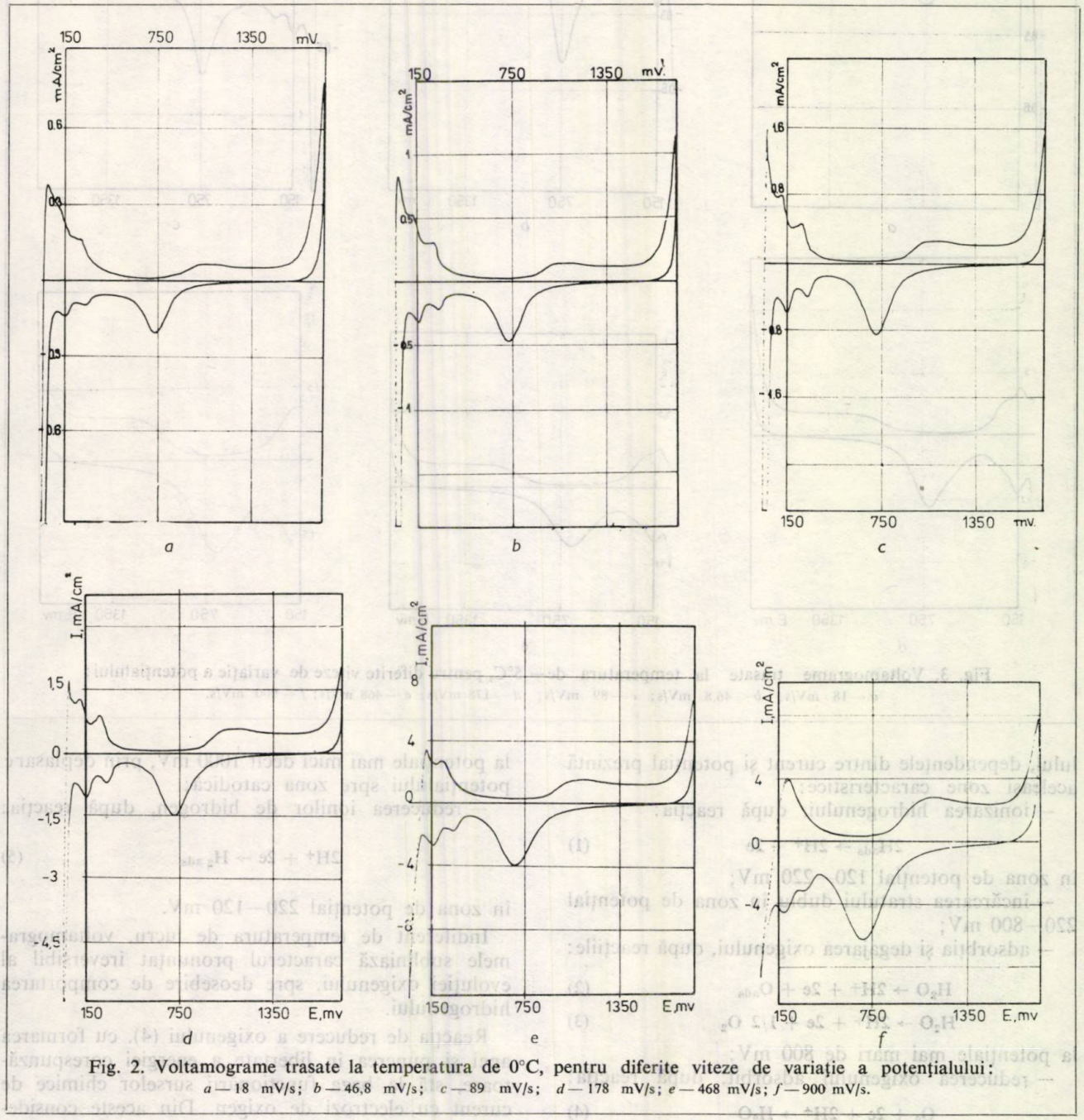


Fig. 2. Voltamograme trasate la temperatura de 0°C, pentru diferite viteze de variaţie a potenţialului: *a* — 18 mV/s; *b* — 46,8 mV/s; *c* — 89 mV/s; *d* — 178 mV/s; *e* — 468 mV/s; *f* — 900 mV/s.

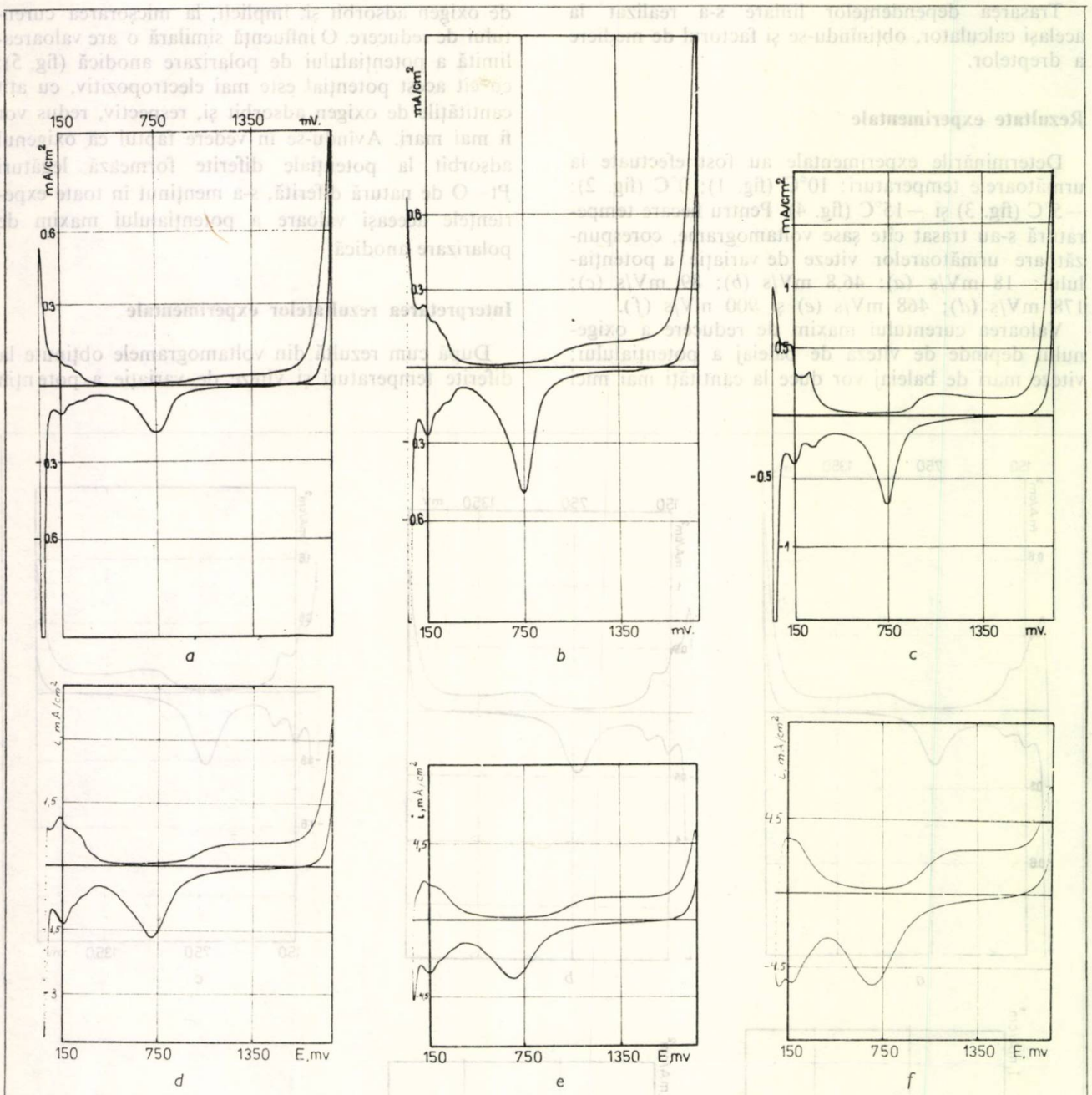


Fig. 3. Voltamograme trasate la temperatura de — 5°C, pentru diferite viteze de variaţie a potenţialului: *a* — 18 mV/s; *b* — 46,8 mV/s; *c* — 89 mV/s; *d* — 178 mV/s; *e* — 468 mV/s; *f* — 900 mV/s.

lului, dependenţele dintre curent şi potenţial prezintă aceleaşi zone caracteristice:

— ionizarea hidrogenului, după reacţia:

$$2H_{ads} \rightarrow 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

în zona de potenţial 120—220 mV;

— încărcarea stratului dublu în zona de potenţial 220—800 mV;

— adsorbţia şi degajarea oxigenului, după reacţiile:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e + O_{ads} \qquad (2)$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e + 1/2\ O_2 \qquad (3)$$

la potenţiale mai mari de 800 mV;

— reducerea oxigenului adsorbit, după reacţia:

$$O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O \qquad (4)$$

la potenţiale mai mici decît 1000 mV, prin deplasare potenţialului spre zona catodică;

— reducerea ionilor de hidrogen, după reacţia:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_{2\ ads} \qquad (5)$$

în zona de potenţial 220—120 mV.

Indiferent de temperatura de lucru, voltamogramele subliniază caracterul pronunţat ireversibil al evoluţiei oxigenului, spre deosebire de comportarea hidrogenului.

Reacţia de reducere a oxigenului (4), cu formarea apei şi punerea în libertate a energiei corespunzătoare, stă la baza funcţionării surselor chimice de curent cu electrozi de oxigen. Din aceste conside-

rente atenţia se va opri numai asupra zonei de potenţial în care se desfăşoară această reacţie.

O primă observaţie referitoare la zona de reducere a oxigenului o constituie deplasarea maximului de curent (din zona de potenţial de ~ 750 mV) spre valori mai electronegative, pe măsura micşorării temperaturii de lucru (60—70 mV pentru intervalul de temperaturi cuprins între 10 şi —15°C). Se poate aprecia, deci, că reducerea oxigenului la temperaturi scăzute necesită, în general, supratensiuni mai mari.

În ceea ce priveşte valoarea propriu-zisă a curentului maxim de reducere, aceasta se micşorează vizibil cu scăderea temperaturii, indiferent de viteza de variaţie a potenţialului (fig. 6).

Considerînd intensitatea curentului maxim (i_p) proporţională cu viteza de variaţie a potenţialului (V), s-a reprezentat dependenţa log i_p funcţie de log V, pentru cele patru temperaturi, pe baza unei analize de regresie (fig. 7). În toate cazurile s-au obţinut drepte cu o dispersie pătratică medie de 0,998.

Panta dreptelor variază între 0,8 şi 0,85.

Pentru stabilirea dependenţei dintre curentul maxim de reducere şi viteza de variaţie a potenţialului în reacţiile de transfer de sarcină care implică adsorbţia pe electrod, a fost stabilită o serie de relaţii cantitative [2, 8, 14]:

$$i_p = C \cdot V^K \tag{6}$$

$$i_p = \Gamma_\infty \frac{F^2}{4RT} \cdot V \tag{7}$$

$$i_p = \frac{1}{e} \alpha f F \Gamma_\infty V \tag{8}$$

unde

Γ_∞ reprezintă concentraţia superficială maximă;

f — o mărime definită prin relaţia $f = \frac{nF}{RT}$;

F — constanta lui Faraday;

α — coeficientul de transfer de sarcină;

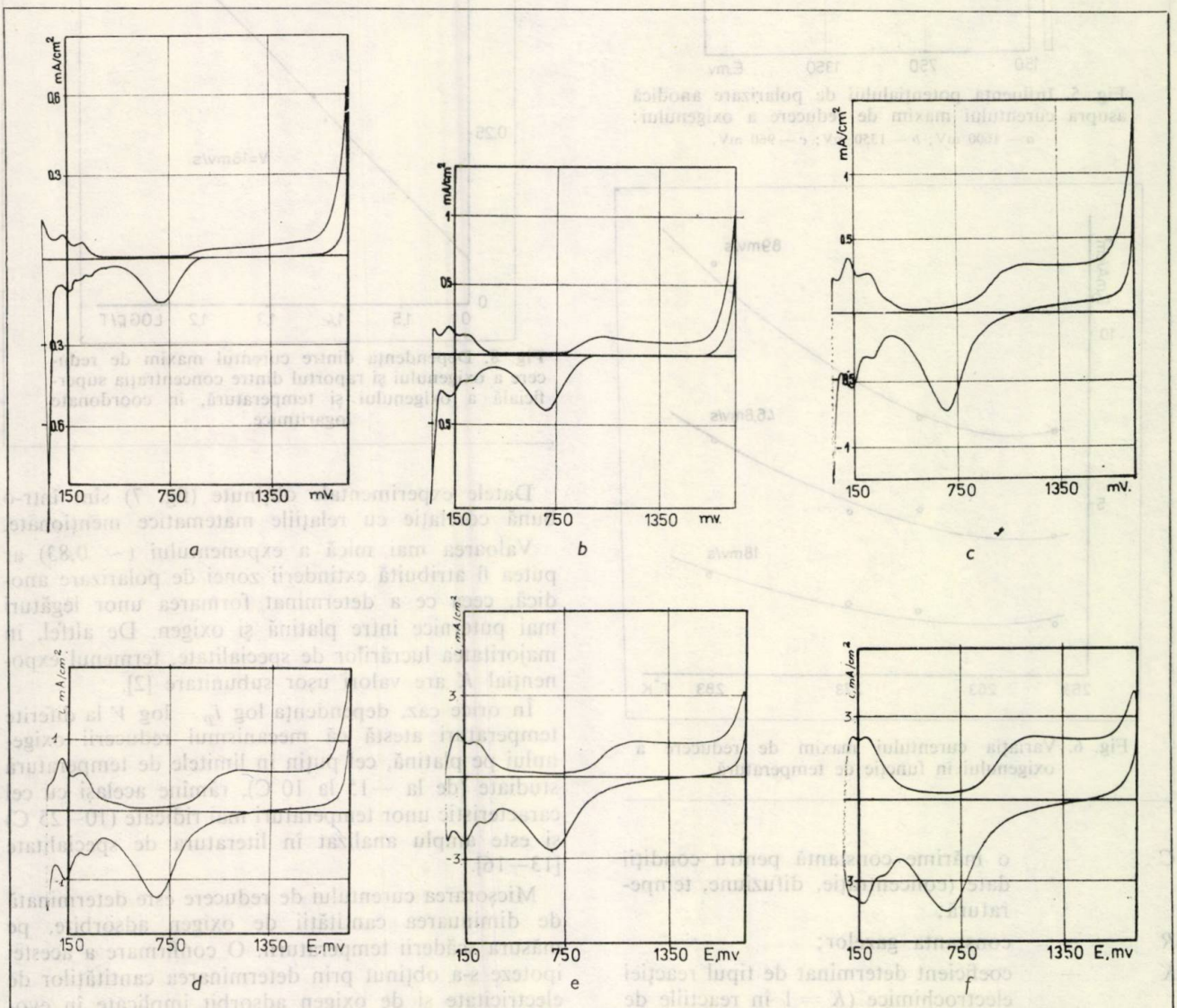


Fig. 4. Voltamograme trasate la temperatura de — 15°C, pentru diferite viteze de variaţie a potenţialului: a — 18 mV/s; b — 46,8 mV/s; c — 89 mV/s; d — 178 mV/s; e — 468 mV/s; f — 900 mV/s;

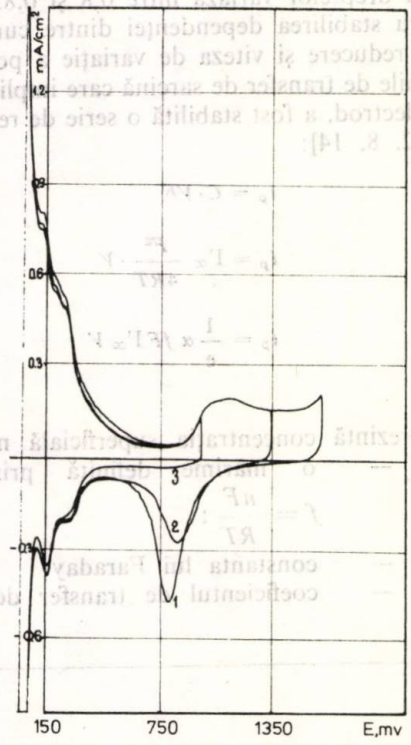


Fig. 5. Influenţa potenţialului de polarizare anodică asupra curentului maxim de reducere a oxigenului: *a* — 1600 mV; *b* — 1350 mV; *c* — 960 mV.

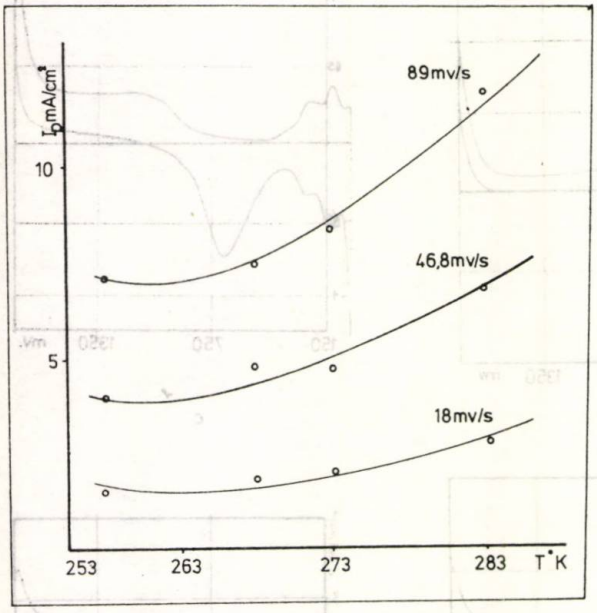


Fig. 6. Variaţia curentului maxim de reducere a oxigenului în funcţie de temperatură.

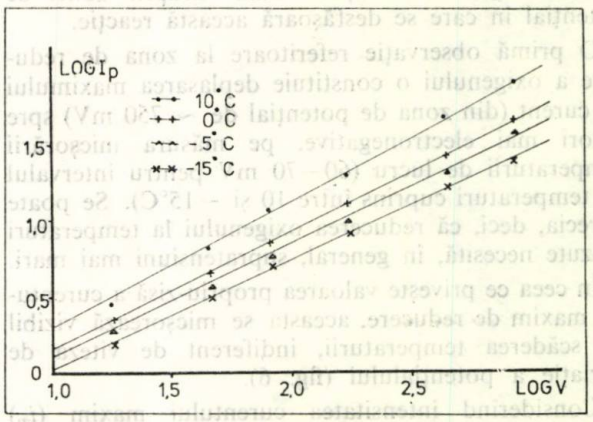


Fig. 7. Dependenţa dintre viteza de variaţie a potenţialului (*V*) şi curentul maxim de reducere a oxigenului, în coordonate logaritmice.

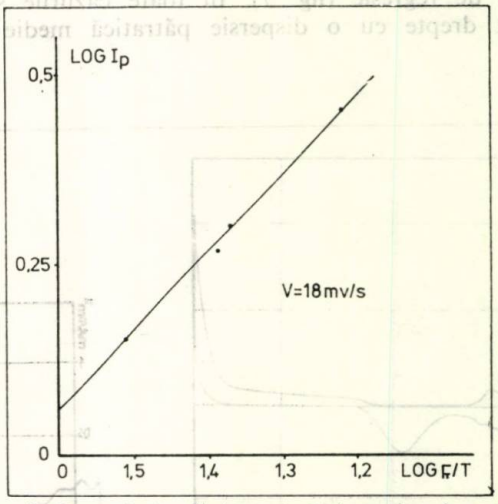


Fig. 8. Dependenţa dintre curentul maxim de reducere a oxigenului şi raportul dintre concentraţia superficială a oxigenului şi temperatură, în coordonate logaritmice.

Datele experimentale obţinute (fig. 7) sînt într-o bună corelaţie cu relaţiile matematice menţionate.

Valoarea mai mică a exponentului ($\sim$ 0,83) ar putea fi atribuită extinderii zonei de polarizare anodică, ceea ce a determinat formarea unor legături mai puternice între platină şi oxigen. De altfel, în majoritatea lucrărilor de specialitate, termenul exponenţial K are valori uşor subunitare [2].

În orice caz, dependenţa $\log i_p - \log V$ la diferite temperaturi atestă că mecanismul reducerii oxigenului pe platină, cel puţin în limitele de temperatură studiate (de la -15 la 10°C), rămîne acelaşi cu cel caracteristic unor temperaturi mai ridicate (10—25°C) şi este amplu analizat în literatura de specialitate [13—16].

Micşorarea curentului de reducere este determinată de diminuarea cantităţii de oxigen adsorbite, pe măsura scăderii temperaturii. O confirmare a acestei ipoteze s-a obţinut prin determinarea cantităţilor de electricitate şi de oxigen adsorbit implicate în evoluţia oxigenului (tabelul 1). Corespondenţa dintre rezultate este foarte bună, atît curentul maxim, cît

C — o mărime constantă pentru condiţii date (concentraţie, difuziune, temperatură;

R — constanta gazelor;

K — coeficient determinat de tipul reacţiei electrochimice ($K = 1$ în reacţiile de transfer de sarcină controlate de adsorbţie).

Tabelul 1

DEPENDENȚA DINTRE CONCENTRAȚIA SUPERFICIALĂ A OXIGENULUI ADSORBIT, CANTITATEA DE ELECTRICITATE IMPLICATĂ ÎN EVOLUȚIA OXIGENULUI ȘI TEMPERATURĂ, ÎN ZONA DE POTENȚIAL 350—1850 mV

Nr.	Temperatura, °C	$I_{max} \cdot 10$ mA/cm²	V, mV/s	lg(I.10)	lg$V$	Cantitatea de electricitate $Q.10^3$, C/cm²		Concentrația superficială $\Gamma_T.10^8$ moli Pt-0/cm²	
						anodic	catodic	anodic	catodic
1	10	2,875	18	0,458	1,255	56,77	33,53	29,56	17,46
2	0	2	18	0,30	1,255	45,74	22,02	23,81	11,46
3	−5	1,875	18,4	0,27	1,26	37,52	21,06	19,53	11,07
4	−15	1,5	18	0,17	1,255	33,39	15,11	17,38	7,87

și cantitatea de oxigen adsorbită micșorîndu-se de aproximativ 2 ori în intervalul de temperatură de la −15 la + 10°C.

Relațiile (7) și (8) nu pot servi pentru explicarea variației curentului maxim cu temperatura, deoarece ele au fost stabilite pentru condiții izoterme, valoarea temperaturii T provenind din expresiile electrochimice ale potențialelor de electrod.

Din rezultatele experimentale obținute se observă că mărimea concentrației superficiale este dependentă de temperatură; micșorarea concentrației superficiale odată cu creșterea temperaturii poate fi explicată atît prin existența unei adsorbții activate, cît și prin cinetica și natura procesului de adsorbție electrochimică în condițiile voltametriei liniare ciclice. Este interesant de remarcat, însă, că reprezentînd grafic dependența $\log i - \log \frac{\Gamma_T}{T}$ pentru o anumită viteză de variație a potențialului, se obține o dreaptă (fig. 8) cu panta foarte apropiată de unitate (0,99). Ar rezulta de aici că prin înlocuirea concentrației superficiale maxime (Γ_∞) în relațiile (7, 8) cu concentrația superficială (Γ_T) la temperatura T se poate determina curentul maxim de reducere la diferite temperaturi:

$$i_p = \Gamma_T \cdot \frac{F^2}{4RT} V \qquad (9)$$

Modificările intervenite pe voltamogramele obținute la diferite temperaturi, sînt, desigur, influențate și de transferul de masă, micșorarea temperaturii atrăgînd după sine diminuarea coeficientului de difuziune. Credem, însă, că micșorarea apreciabilă a curentului de reducere a oxigenului pentru o variație a temperaturii de numai 25°C nu poate fi explicată exclusiv prin diminuarea vitezei de transfer de substanță, factorii cinetici fiind, probabil, preponderenți în raport cu cei de difuziune.

Concluzii

Evoluția anodică și catodică a oxigenului este puternic influențată de temperatură; cantitatea de oxigen adsorbită și curentul maxim de reducere a oxigenului scade de aproximativ două ori prin micșorarea temperaturii de la 10 la −15°C. Din această cauză este de așteptat ca electrozii care folosesc platina drept catalizatori pentru reducerea oxigenului să aibă caracteristici voltampermetrice puternic influențate de temperatură.

Bibliografie

1. BOCKRIS, J. O'M. HUG A.K Proc. Roy. Soc., A, 1956, p. 237, 277.
2. WILL, F. G., KNORR, C. A., Z. Elektrochem, **64**, 1960, p. 258, 270.
3. LAITINEN, H. A., ENKE, C. G., J. Elektrochem. Soc., **107**, 1968, p. 773.
4. REDDY, A. K., GENSHAW, M.A., BOCKRIS, J. O'M., J. Chem. Phys., **48**, 1968, p. 671.
5. SLIGHIN, A., FRUMKIN, A., Acta Physicochim., 3, 1935, p. 791.
6. TIKHOMIROVA, V. I., LUCKIANICHEVA. V. I., BAGOTSKI, V. S., Electrochimia, **1**, 1965, p. 645.
7. SHULDINER, S., WERNER, T. B., J. Amer. Electrochem. Soc., **112**, 1965, p. 212.
8. NICHOLSON, R. S., SHAIN, I., Anal. Chem., **36**, 1964, p. 706.
9. CONWAY, B. E., J. Electroanalyt. Chem., **8**, 1964, p. 468.
10. CONWAY, B. E., GILEADY, E., KOZLOWSKA, A., J. Electrochem. Soc., 112, 1965, p. 341.
11. RĂDUCANU, I. C., GEANĂ, D., Rev. Roum. Chim. **16**, 1971, p. 1689.
12. RĂDUCANU, I. C., GEANĂ, D., Stud. și cerc. de chimie, 22, 1974, p. 573.
13. OBRUTSCHEWA, A D., J. Physic. Chem., **26**, 1952, p. 1448.
14. SCRINIVASAN, S., GILEADI, E., Electroch. Acta 3, 1966 p. 321.
15. YEAGER, E., KUTA, J., Physic. Chemistry, **9A**, London, 1970, p. 345.
16. JUTAEVA, G. V., SUMILOVA, N. A., Electrochimia, **4**, 1968, p. 1099.

Intrat în redacție: 17. VII. 1981

SPERANȚA TĂNĂSESCU
DUMITRU I. MARCHIDAN

Pile galvanice cu electrolit solid. I

C.Z. 66 094.17

În lucrare sînt prezentate principalele probleme legate de studiul teoretic și experimental al pilelor cu electrolit solid. Sînt descrise de asemenea cîteva din numeroasele posibilități de aplicare tehnologică, insistîndu-se asupra utilizării lor la determinarea proprietăților termodinamice ale substanțelor la temperaturi înalte.

The main subjects connected with the theoretical and experimental study of the cells with solid electrolyte are presented. Some possibilities of technological application are also described insisting upon their utilization in the determination of the thermodynamic properties of the materials at high temperatures.

В работе представлены главные аспекты теоретического и экспериментального изучения элементов с твердым электролитом. Описываются некоторые из многочисленных возможных технологических применений, подчеркиваясь использование для определения термодинамических свойств веществ при высоких температурах.

Studiul pilelor galvanice cu electrolit solid se conturează astăzi ca o direcție nouă de cercetare cu importante implicații practice.

Deși primele observații și încercări de a utiliza electroliții solizi datează de la începutul acestui secol [1—6], studiul lor sistematic teoretic și experimental a început mult mai tîrziu, în 1957, odată cu lucrările lui Kiukkola și Wagner [7—9] care au discutat și au demonstrat eficiența folosirii metodei de măsurare a forțelor electromotoare (FEM) la pile cu electrolit solid pentru obținerea datelor termodinamice la temperaturi înalte. Din anul 1957, metoda a fost tot mai des utilizată, ajungînd ca, în ultimii zece ani, cercetările asupra pilelor cu electrolit solid să capete o pondere din ce în ce mai mare atît în chimia temperaturilor înalte, cît și în cadrul cercetărilor de metalurgie fizică și în diverse domenii de vîrf ale tehnicii.

Importanța acordată acestor cercetări se explică prin faptul că ele pot da informații asupra valorilor energiei, entalpiei și entropiei libere standard de formare a compușilor la temperaturi înalte, precum și asupra activităților termodinamice și presiunilor parțiale; pot fi folosite, de asemenea, la studiul conductibilităților electrice și corelarea acestora cu natura și concentrația defectelor punctuale, în studiul unor constante cinetice, cum ar fi constanta de viteză pentru reacțiile însoțite de variații ale presiunii oxigenului sau viteza de creștere a straturilor de oxizi pe metale în timpul coroziunii, la verificarea și studiul diagramelor de fază etc.

Electroliții solizi intră în componența bateriilor și a pilelor de combustie și sînt din ce în ce mai mult utilizați la determinarea proprietăților termodinamice ale metalelor și aliajelor cu punct de topire ridicat (atît de importante pentru metalurgie și tehnică) care datorită proprietăților lor, nu pot fi studiate prin alte metode, cum ar fi metoda calorimetrică sau măsurarea presiunilor de vapori.

Numeroasele aplicații, precum și precizia și sensibilitatea metodei de măsurare a FEM, justifică extinderea studiului asupra pilelor cu electrolit solid și fac ca folosirea lor să devină o metodă cu largi perspective.

În scopul orientării cercetării științifice spre problemele prioritare ale dezvoltării tehnologice și progresului tehnic, în raport cu necesitatea rezolvării unor probleme de bază ale economiei naționale, în cadrul Centrului de chimie fizică, a fost abordat începînd cu anul 1969, pentru prima dată în țara noastră, studiul pilelor galvanice cu electrolit solid. Cercetările inițiate au vizat punerea la punct a metodei de măsurare a FEM la pile cu electrolit solid în scopul utilizării ei în studii termodinamice la temperaturi înalte, cu aplicabilitate în tehnologia materialelor nucleare și în metalurgia fizică.

Lucrarea de față și-a propus să prezinte, în mod succint, principalele aspecte legate de studiul teoretic și experimental al pilelor cu electrolit solid și să redea rezultatele cercetărilor întreprinse în cadrul Centrului de chimie fizică — ICECHIM.

Dr. chim. SPERANȚA TĂNĂSESCU și dr. doc. chim. DUMITRU I. MARCHIDAN, ICECHIM—București. Centrul de chimie fizică.

Considerații teoretice privind electrolitul, electrozii și mecanismul de realizare a conducției

O celulă electrochimică cu electrolit solid poate fi reprezentată schematic ca în figura 1, Schmalzried [10]. Electrolitul solid AX separă compartimentele celor doi electrozi care prezintă potențialele chimice μ' (X_2) și μ'' (X_2). Forța electromotoare E este o măsură a diferenței de potențial chimic, iar sarcina trecută printr-un electrolit solid este o măsură a transportului ionic, deci s-ar putea spune că un electrolit solid funcționează ca o pompă ionică în stare solidă.

Electrolitul și electrozii unei pile în stare solidă trebuie să satisfacă anumite condiții. Astfel, electrolitul trebuie să aibă o stabilitate chimică mai mare decît fiecare din cei doi electrozi pentru ca electrozii să nu reacționeze cu electrolitul. Electrolitul nu trebuie să formeze soluții solide cu compușii prezenți în electrozi. El trebuie să aibă un punct de topire ridicat, care să-i dea stabilitate structurală la temperaturi ridicate. În sfîrșit, pentru a funcționa ca electrolit, un compus solid trebuie să prezinte conductivitate predominant ionică, numărul de transport ionic trebuind să îndeplinească condiția: $t_{ion} \geqslant 0{,}99$.

Conducția ionică este datorată mișcării ionilor în solid. Această mișcare poate avea loc numai cînd sînt prezente anumite defecte în rețeaua cristalină a compusului respectiv. Deoarece cei mai mulți dintre compușii anorganici solizi (exceptînd halogenurile) nu au defecte ionice predominante și nu pot fi de aceea conductori exclusiv ionici, adică electroliți solizi, se recurge de obicei la doparea rețelei cu un ion de valență diferită. La doparea unui compus care urmează să fie folosit ca electrolit solid, trebuie să se dea cea mai mare atenție alegerii dopantului și a conținutului de substanță dopantă, pentru a obține în final conductivitate ionică și nu electronică.

Electroliții solizi prezintă deci anumite structuri de rețea, cu anumite defecte de structură. După defectul de structură dominant și după ionul (ionii) care realizează conducția, ei pot fi împărțiți în mai multe grupe de compuși [11]. Printre cei mai utilizați se numără electroliții solizi cu structură tip fluorită, caracterizați prin prezența defectelor anionice de tip Frenkel. Ei au comportare electrolitică la temperaturi mai ridicate (peste 873 K). Dintre aceștia amintim CaF_2 — în cazul căruia purtătorul de curent este ionul F^- și electroliții solizi pe bază de ZrO_2 și ThO_2 stabilizați cu CaO, La_2O_3 sau Y_2O_3 — în care conducția este asigurată prin migrarea ionilor O^{2-}.

Electroliții pe bază de β alumină ($NaAl_{11}O_{17}$, $AgAl_{11}O_{17}$, $KAl_{11}O_{17}$) constituie o altă grupă de electroliți solizi cu posibilități de aplicare în bateriile electrochimice în stare solidă, la construcția unor senzori electrochimici și în alte cercetări la temperatură înaltă.

Dintre electroliții solizi cu conductivitate ionică remarcabilă la temperatura camerei amintim: AgI, $RbAg_4I_5$ și $Hg_6I_4WO_4$. În acești compuși cationii sînt purtătorii ionici mobili predominanți.

În afara acestor clase mai importante de electroliți solizi, cercetări recente au indicat existența și a altor solide ionice care pot fi utilizate în anumite condiții ca electroliți solizi [12]. Astfel, sînt: sulfații cubici monovalenți și amestecurile lor (soluții solide) fluorura de lantan, sărurile duble de bromură de N-alchil (sau hidro) — hexametilentetramină și bromură de cupru, iodura de litiu, ca și o serie de alți electroliți noi ceramici cu conductivitate ionică mare la temperatura camerei.

Spre deosebire de electrolit, electrozii trebuie să fie buni conducători electronici, pentru a evita stabilirea gradienților de potențial în electrozi. Această cerință trebuie să fie satisfăcută pentru toate fazele prezente în electrozi; altfel, obținerea echilibrului termodinamic nu este posibilă.

Într-o pilă cu electrolit solid (fig. 1) fiecare electrod prezintă o activitate definită a componentului care migrează în electrolit. Potențialul chimic al ionului comun este constant prin întregul electrod, iar echilibrul electrod-electrolit nu este deplasat la trecerea unei cantități mici de sarcină într-o direcție sau alta prin pilă. Electrozii unei pile cu electrolit solid sînt deci electrozi reversibili [13]. În cazul în care într-o pilă există un electrod ușor polarizabil, va apare un gradient al activității speciei ionice care realizează conducția de-a lungul interfeței electrod-electrolit, sau un gradient al activității și compoziției în electrod. Un electrod ușor polarizabil este un electrod ireversibil. În general, în măsurătorile termodinamice cu pile cu electroliți solizi, polarizarea electrodului trebuie să fie prevenită. În schimb, în studiile cinetice, electrozii ireversibili sînt în mod controlat polarizați aplicînd asupra celulei un potențial cunoscut, ceea ce va avea ca urmare un transport ionic sau o reacție chimică la electrod.

Prin alegerea și combinarea judicioasă a electrozilor și electrolitului solid, pot fi alcătuite diferite tipuri de pile galvanice a căror posibilitate de aplicare vizează astăzi cele mai diverse domenii de cercetare.

Studii termodinamice la temperaturi înalte

Se presupune că experimentul se referă la pile ce conțin un electrolit solid oxid. În acest caz, ionul comun care realizează conducția este ionul O^{2-}. Procesul reversibil virtual al celulei constă numai din transferul oxigenului prin electrolit. Considerînd că

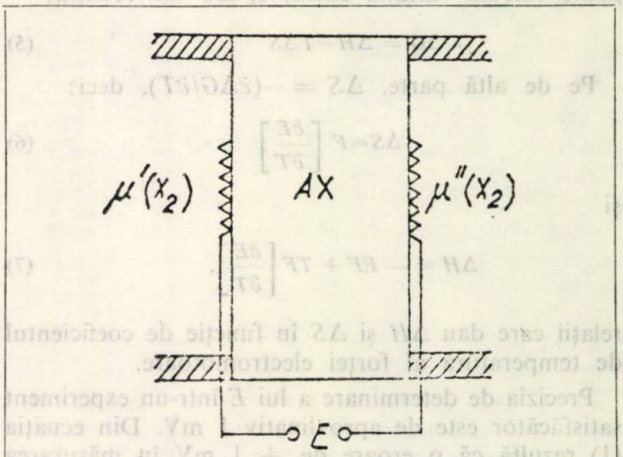


Fig. 1. Compartimentele celor doi electrozi, separate prin electrolitul AX.

s-au atins echilibrul termic şi chimic corespunzător, se poate scrie relaţia dintre variaţia energiei libere Gibbs a celulei şi forţa electromotoare reversibilă E,

$$\Delta G = -nFE \tag{1}$$

unde n este numărul de echivalenţi de ioni transportaţi, iar F este constanta lui Faraday.

Variaţia ΔG se poate scrie explicit în funcţie de energiile libere molare parţiale relative ale oxigenului în cele două compartimente ale pilei. Forţa electromotoare E va avea expresia:

$$E = \left[\left(G''_{O_2} - G^0_{O_2}\right) - \left(G'_{O_2} - G^0_{O_2}\right)\right] / nF, \tag{2}$$

unde G''_{O_2} şi G'_{O_2} sînt energiile libere molare parţiale ale oxigenului în cele două compartimente ale pilei, iar $G^0_{O_2}$ energia liberă molară standard a oxigenului. Cunoscînd energia liberă molară parţială pentru unul dintre electrozi (electrodul de referinţă), se poate calcula energia liberă molară parţială pentru electrodul studiat.

Caracterizînd sistemele chimice care formează electrozii prin presiunile corespunzătoare ale oxigenului în echilibru cu ele şi considerînd că proprietăţile intensive sînt constante, iar conductorii electrozilor sînt confecţionaţi din acelaşi material, ecuaţia (2) se poate scrie:

$$E = (RT/4F) \ln \left(p''_{O_2}/p'_{O_2}\right) \tag{3}$$

unde R este constanta gazelor perfecte ($R = 8{,}314$ J/K. mol). Dacă $p'O_2$ este cunoscută şi luată ca referinţă, valoarea necunoscută $p''O_2$ poate fi calculată din această ecuaţie. Raţionamentul poate fi reluat în funcţie de tipul de pilă, ţinînd cont de ionul (ionii) care realizează conducţia.

Determinînd variaţia energiei libere Gibbs în funcţie de temperatura T, se poate obţine variaţia de entalpie ΔH prin utilizarea ecuaţiei Gibbs—Helmholtz:

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} = -\Delta H/T^2 \tag{4}$$

Dacă variaţiile energiei şi entalpiei libere Gibbs sînt cunoscute pentru o temperatură dată, atunci se poate calcula variaţia entropiei ΔS din ecuaţia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{5}$$

Pe de altă parte, $\Delta S = -(\partial \Delta G/\partial T)$, deci:

$$\Delta S = F\left[\frac{\partial E}{\partial T}\right] \tag{6}$$

şi

$$\Delta H = -EF + TF\left[\frac{\partial E}{\partial T}\right], \tag{7}$$

relaţii care dau ΔH şi ΔS în funcţie de coeficientul de temperatură al forţei electromotoare.

Precizia de determinare a lui E într-un experiment satisfăcător este de aproximativ 1 mV. Din ecuaţia (1) rezultă că o eroare de $\pm$ 1 mV în măsurarea forţei electromotoare corespunde la o eroare de $\pm\,(0{,}09648 . n)$ kJ în determinarea ΔG.

Cînd un electrolit prezintă conductivitate mixtă (ionică şi electronică), trebuie să se facă corecţia valorii forţei electromotoare [14] a pilei ce-l încorporează, exprimînd-o în funcţie de numărul de transport ionic t_{icnic} care, în acest caz, este diferit de 1. Din figura 1, se poate scrie:

$$E = \frac{1}{nF}\int_{\mu'(x_2)}^{\mu''(x_2)} t_{\text{ion}}\, d\mu(X_2) \tag{8}$$

unde $\mu'(X_2)$ şi $\mu''(X_2)$ sînt potenţialele chimice la echilibru la cei doi electrozi. Evaluarea acestei expresii cere fie presupunerea unui număr de transport ionic mediu constant, fie informaţii referitoare la dependenţa presiunii oxigenului de t_{ion} [10, 15]. Totuşi, chiar dacă se face corecţia FEM a pilei ce încorporează un electrolit solid pentru care $t_{\text{icn}} \neq 1$, erorile experimentale provenind din migrarea electronilor de la electrodul negativ către cel pozitiv nu pot fi înlăturate. Deci, utilizarea strictă a electroliţilor solizi între limitele domeniului lor electrolitic este o condiţie de bază pentru obţinerea unor date termodinamice corecte.

Aplicînd ecuaţiile menţionate, cu ajutorul pilelor cu electrolit solid pot fi efectuate diferite tipuri de măsurători termodinamice de echilibru. Dintre acestea se aminteşte:

a. Determinarea energiei, entalpiei şi entropiei libere de formare a compuşilor binari şi ternari în pile de tipul:

$$\text{Mg, } MgF_2 \mid CaF_2 \mid \text{Th, } ThF_4$$

$$\text{Ni, } Cr_2O_3,\ NiCr_2O_4 \mid ZrO_2(+\,CaO) \mid \text{Ni, NiO}$$

În acest mod pot fi determinate proprietăţile termodinamice ale multor oxizi şi săruri (silicaţi, halogenuri, sulfuri, nitruri, aluminaţi, cromaţi, wolframaţi, ferite, titanaţi, săruri de niobiu, de wolfram, carburi etc.) în stare solidă, la temperaturi ridicate [7, 11, 16—19].

b. Determinarea proprietăţilor termodinamice ale unor compuşi cu compoziţie nestoechiometrică. Această aplicaţie se bazează pe constatarea că între compoziţia stoechiometrică şi proprietăţile termodinamice există o strînsă legătură, proprietăţile termodinamice răspunzînd prompt la variaţia de stoechiometrie. Dacă domeniul de omogenitate este suficient de larg şi metodele chimice sînt corespunzătoare pentru a măsura sau a predetermina deviaţia de la compoziţia stoechiometrică, x, pilele galvanice pot fi utilizate pentru a măsura proprietăţile termodinamice în funcţie de x. Astfel au putut fi studiaţi compuşii: Fe_xO [20], WO_{2-x} [21], TiO_{2-x} [22], Nb_2O_{5-x} [23] etc. În această categorie se înscriu şi determinările efectuate de noi asupra oxizilor de uraniu nestoichiometrici [24—29].

Dacă domeniul de omogenitate este prea mic şi nu poate fi determinat cu metode chimice, măsurătorile de FEM cuplate cu tehnica tratării coulometrice în stare solidă [30] oferă posibilitatea lărgirii gamei de determinări. Utilizînd această metodă, prin trecerea unui curent constant prin pilă, pentru un timp bine determinat are loc schimbarea compoziţiei electrodului chiar la temperatura la care se face determinarea. Acest gen de măsurători pot fi utilizate la veri-

ficarea și completarea diagramelor de fază în cazul compușilor cu compoziție nestoechiometrică. În laboratorul nostru metoda a fost aplicată la studiul unor oxizi de uraniu nestoechiometrici [31].

c. Determinarea activității unui component într-un aliaj.

În cazul unor aliaje ale metalelor cu puncte de topire ridicate, metoda calorimetrică este greu de aplicat datorită:

— stabilității lor față de acizi și alți solvenți folosiți obișnuit în calorimetrie;

— arderii incomplete și posibilității de formare la ardere a unor oxizi de compoziție diferită;

— vitezei mici a reacției directe între componenți, chiar la temperaturi peste 1 273 K;

— imposibilității de realizare a unei stări de echilibru pentru produsele de reacție.

Pe de altă parte, creșterea inevitabilă a temperaturii de studiu datorită presiunilor de vapori mici, precum și posibilitatea de oxidare cu gazele reziduale, fac dificilă folosirea metodei de măsurare a presiunilor de vapori. De aceea, pentru determinarea proprietăților termodinamice ale unor astfel de sisteme se recurge la metoda de măsurare a FEM la pile cu electroliți solizi [7, 11] utilizînd pile de tipul:

$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgI} \mid \mathrm{Ag-Te}$$

$$\mathrm{Ni,\ NiO} \mid \mathrm{ZrO_2(CaO)} \mid \mathrm{NiO,\ Ni-Cu}$$

Astfel se pot studia aliajele metal nobil — metal de tranziție (Pt—Ni, Pt—Co, Pd—Ni, Pd—Co, Au—Ni) ca și multe alte aliaje binare (Ni—Cu, Ag—Al etc).

Metoda a fost folosită și pentru a cerceta proprietățile termodinamice ale compușilor intermetalici și soluțiilor solide de oxizi, [11] la determinarea activității în aliajele metalice lichide [11, 32] și pentru studiul proprietăților termodinamice ale componenților zgurilor metalurgice [11, 33].

Studii cinetice

Măsurătorile cinetice utilizînd electroliți solizi sînt bazate pe legea lui Faraday care exprimă viteza j_i (mol/s), la care o specie ionică de valență z_i este transportată printr-un electrolit, atunci cînd un curent I este trecut prin circuitul extern al celulei:

$$j_i = I\ t_i / z_i F, \qquad (9)$$

unde numărul de transport pentru specia ionică i, $t_i = 1$ (electrolit între limitele domeniului de conductivitate). Trebuie subliniat că în cei mai mulți electroliți solizi există numai o specie ionică mobilă, spre deosebire de electroliții lichizi în care există mai multe specii ionice implicate în procesele electrochimice la interfața electrod — electrolit. Astfel, studiile cinetice utilizînd electroliți solizi sînt de obicei mai bine definite și rezultatele mai ușor de interpretat decît în cazul prezenței electroliților lichizi.

În general, pentru aplicații cinetice se utilizează ca procedee experimentale fie tehnica măsurătorilor potențiostatice (se fixează o FEM constantă de-a lungul celulei și se măsoară variația curentului cu timpul), fie tehnica galvanostatică (se impune un curent constant în celulă și se măsoară variația FEM cu timpul).

Dintre tipurile de măsurători cinetice care pot fi efectuate cu ajutorul pilelor cu electrolit solid se remarcă:

a. *Măsurarea constantelor de difuziune în metale (sau aliaje) solide și lichide*

Pentru determinarea constantei de difuziune a oxigenului în metale poate fi utilizată o celulă electrochimică de tipul:

$$p'_{O_2},\ \mathrm{metal} + \underline{\mathrm{O}} / \mathrm{electrolit\ solid} / \mathrm{electrod\ de\ referință},\ p''_{O_2}$$

atunci cînd viteza reacției redox la interfața metal/electrolit este mult mai rapidă decît difuziunea oxigenului în metal.

Astfel au fost efectuate măsurători ale difuzivității oxigenului în argint, cupru, plumb și staniu în stare lichidă și în argint, cupru și nichel în stare solidă [32].

De asemenea, difuziunea Ag în aliajele Ag—Au [13] a putut fi studiată utilizînd o celulă de tipul:

$$\oplus\ \mathrm{Ag} \left| \underset{\mathrm{AgBr}}{\overset{\mathrm{Ag^+}}{\longrightarrow}} \right| \underset{\mathrm{Ag-Au\ (aliaj)}}{\overset{\mathrm{Ag}}{\longrightarrow}}\ \ominus$$

b. *Studiul reacțiilor la interfețe*

Efectuînd măsurători potențiostatice în celule de tipul:

$$\mathrm{Ag} \left| \underset{\mathrm{AgI}}{\overset{\mathrm{Ag^+}}{\longleftrightarrow}} \right| \underset{\mathrm{Pt}}{\overset{\mathrm{Ag^+}}{\underset{\mathrm{Ag_2S}}{\longleftrightarrow}}} \left| \mathrm{H_2-H_2S} \right.$$

$$\mathrm{O_2(g),\ Pt} \left| \underset{\mathrm{ZrO_2 + (CaO)}}{\overset{\mathrm{O_2}}{\longleftrightarrow}} \right| \underset{\mathrm{FeO}}{\overset{\mathrm{Fe^{2+}}}{\longleftrightarrow}} \left| \mathrm{Pt,\ CO-CO_2} \right.$$

se pot evalua mecanismul și constantele de viteză pentru reacțiile la interfața gaz—solid, la diferite activități fixate și cunoscute ale componenților [13]. În acest caz se vor lua precauții pentru ca efectele de difuziune în stare solidă să fie neglijabile. Acest gen de măsurători pot fi utilizate și în studiul activității, respectiv selectivității unor catalizatori (de exemplu V_2O_5, RuO_2 etc.) [34].

c. Studiul formării straturilor produselor de reacție la un electrod metalic.

Creșterea stratului produselor de reacție pe un electrod metalic poate fi urmărită utilizînd o celulă de tipul:

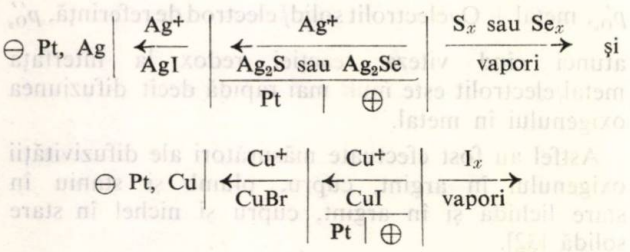
$$\ominus\ \text{electrod de referință}\ (P_{O_2}) \left| \underset{}{\overset{\mathrm{O^{2-}}}{\longrightarrow}} \right| \mathrm{MeO} \mid \mathrm{Me}\ \oplus$$

unde stratul de produse MeO constituie un conductor electronic. Electrodul oxidat poate fi un aliaj, astfel încît poate fi studiat procesul de oxidare a aliajului [13].

Printr-un procedeu asemănător a fost determinată viteza de creștere a NiS pe Ni într-o celulă cu electrolit solid AgI etc. [35].

d. Studii privind evaporarea (sau disocierea) și condensarea diferitelor faze ale unor compuși.

Studiul electrochimic al evaporării sau condensării anumitor specii din compuşi a fost efectuat pentru prima dată de R i c k e r t [35] care a scos în evidenţă avantajul unic al măsurătorilor electrice care permit corelarea termodinamicii şi cineticii unei schimbări de fază sau reacţii chimice. Pentru astfel de studii se poate combina un spectrometru de masă cu o unitate de „evaporare" electrochimică [11]. Cu ajutorul unor celule de tipul:



s-a studiat procesul de „evaporare" (sau disociere) a cîtorva specii de vapori diferite S_2, S_4, S_6 şi S_8 din Ag_2S, Se_2 şi Se_6 din Ag_2Se şi I_2 şi I din CuI. Corespunzător polarităţilor indicate, cationii sînt îndepărtaţi din compusul care se disociază, în timp ce moleculele de nemetal se desorb din suprafaţa compusului sub formă de vapori.

Deşi există un număr limitat de compuşi potriviţi pentru studii de evaporare (disociere), asemenea date pot fi utilizate la identificarea stoechiometriei speciilor de vapori şi a vitezei [11] de reacţie.

Alte aplicaţii

a. *Senzori electrochimici*

Posibilitatea corelării măsurătorilor de FEM la pile cu electrolit solid cu activitatea termodinamică în diferite sisteme solide, lichide şi gazoase, în domenii largi de temperatură (300—1873 K) a dus la ideea de construcţie a unor senzori electrochimici cu importante modalităţi de utilizare în metalurgia fizică şi în tehnică.

Astfel, cu ajutorul electroliţilor solizi pot fi astăzi realizaţi electrozi selectivi la temperatura camerei pentru F^-, La^{3+}, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, Ag^+, CN^-, Cu^+, Pb^{2+}, Cd^{2+} [36]. De asemenea, electroliţii solizi stau la baza construcţiei unor senzori electrochimici utilizaţi la controlul compoziţiei atmosferei în timpul proceselor de combustie sau la tratamentul termic al metalelor [36], prin determinarea activităţii (concentraţiei) oxigenului (873÷1873 K), la măsurarea necesarului de oxigen chimic în apă (controlul poluării apei) [36], măsurarea concentraţiei oxigenului dizolvat în metale şi aliaje topite [36, 37], în cercetări petrologice [37], la determinarea conţinutului de oxigen în gazele de natură vulcanică [37]. Astăzi se depun eforturi şi pentru realizarea unor senzori utilizaţi la determinarea activităţii unor gaze ca sulf, fluor, clor, hidrogen etc. (300—1200 K) în atmosfera unor agregate industriale şi a compoziţiei gazelor vulcanice [37].

b. *Pile de combustie şi baterii cu electrolit solid*

Prima pilă de combustie care funcţiona cu electroliţi solizi a fost construită de B a u r şi P r e i s [12] în 1937. În ultimii ani au apărut numeroase studii asupra pilelor de combustie şi a bateriilor cu electroliţi solizi [36, 38]. Electroliţii utilizaţi cel mai des în asemenea aplicaţii sînt ZrO_2 stabilizat cu CaO sau Y_2O_3, β-Al_2O_3, $RbAg_4I_5$ etc.

În afara faptului că pot lucra la temperaturi ridicate, pilele cu electrolit solid prezintă şi marele avantaj de a înlătura coroziunea electrozilor, problemă care apărea în pilele cu electroliţi topiţi. În plus, ele s-au dovedit a fi un mijloc eficient de producere a energiei electrice în aplicaţiile aerospaţiale unde greutatea bateriei respective este de cea mai mare importanţă. Experimental au putut fi generaţi cu o pilă de combustie cu electrolit solid 355 *W*/kg de material al celulei.

Pe lîngă utilizarea lor ca sursă de energie electrică, pilele de combustie dau posibilitatea efectuării unor studii fizico-chimice, privind comportarea materialelor care constituie electrozii, cataliză heterogenă etc. De asemenea, ele pot fi privite ca adevărate reactoare chimice, în care pot fi urmărite etapele intermediare de reacţie ale unor compuşi chimici.

c. *Producerea hidrogenului*

Disocierea electrochimică a vaporilor de apă în celule cu electrolit solid oxid, constituie o metodă recentă de obţinere a hidrogenului mai ieftin şi mai pur [38]. Temperatura maximă de funcţionare a celulei este de 1420 K, iar electrolitul solid cel mai utilizat în asemenea aplicaţii este ZrO_2 stabilizat cu Y_2O_3. Energia electrică necesară disocierii poate fi redusă substanţial prin conectarea în serie a mai multor celule individuale în regiunea de temperatură înaltă a sistemului. Încercările efectuate pînă acum au dus la concluzia că sistemul cel mai uşor de realizat este acela care întrebuinţează segmente de electrolit discontinue şi anozi depolarizaţi.

d. *Dispozitive pentru circuite electronice*

Sisteme de memorie binară, coulometre şi timere, dispozitive cu memorie analogă, dispozitive cu înmaganizare a energiei, dispozitive cu afişare [36], sînt cîteva din aplicaţiile electroliţilor solizi. Utilizarea electroliţilor solizi (AgI, Ag_2S, Ag_2HgI_4, Ag_3SBr, Ag_3SI, $RbAg_4I_5$) în construcţia unor astfel de dispozitive, oferă unele avantaje faţă de cele clasice şi anume funcţionarea în domenii largi de temperatură şi posibilitatea de miniaturizare a dispozitivului.

e. Celule termogalvanice

În ultimul timp a început să se acorde o atenţie mai mare celulelor termogalvanice cu electroliţi solizi, ele prezentînd anumite avantaje faţă de cele în care sînt folosiţi electroliţi lichizi [36].

Astfel, electroliţii solizi pot rezista la temperaturi mai mari decît cei lichizi, ceea ce este important pentru eficienţa ciclului Carnot al unei celule termogalvanice. În cazul dispozitivelor ce conţin un electrolit lichid şi un cuplu redox, speciile încărcate electric difuzează de la un electrod la celălalt şi prezintă o pierdere mare termică prin conducţie. În cazul electroliţilor solizi, cum ar fi β-Al_2O_3 acest fenomen este înlăturat, speciile purtătoare de curent fiind singurele specii care migrează prin electrolit.

Bibliografie

1. HABER, F., TOLLOCZKO, S., Z. Anorg. Chem., **41**, 1904, p. 407.
2. NERNST, W., Z. Electrochem., **6**, 1899—1900, p. 41.
3. HABER, F., Z. Anorg. Chem., **57**, 1908, p. 154.
4. TREADWELL, C. D., Z. Electrochem., **22**, 1916, p. 41.
5. REYNOLDS, H., Dizertație. Univ. Göttingen, Germania, 1902.
6. BAUR, E. și PREIS, H., Z. Electrochem., **43**, 1937, p. 727.
7. KIUKKOLA, K. și WAGNER, C., J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 379.
8. KIUKKOLA, K. și WAGNER, C., J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 308.
9. WAGNER, J. B. și WAGNER, C., J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 509.
10. SCHMALZRIED, H.,,Thermodynamics", **1**, IAEA, Viena, 1966, p. 99.
11. SCHMALZRIED, H., ,,Metallurgical Chemistry Symposium", Ed. O. Kubaschewski, 1971, p. 39.
12. RALEIGH, D. O., Topics in Pure and Applied Eiectrochemistry, SAEST Karaikudi, India, 1973.
13. RAPP, R. A. și SHORES, D. A., ,,Techniques of Metals Research, **4**, partea a 2-a, Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1970.
14. WAGNER, C., Z. physik Chem. B **21**, 1933, p. 25.
15. SCHMALZRIED, H., Z. Elektrochem., **66**, 1962, p. 572.
16. TAYLOR, R., și SCHMALZRIED, H., J. Phys. Chem. **68**, 1964, p. 2444
17. TRETYAKOW, Y. D. și SCHMALZRIED, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 396; **70**, 1966, p. 180.
18. LARSON, H. R., ELLIOTT, J. E., Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 1967, p. 1713.
19. REZUKHINA, T. N., Lucrare de dizertație, Universitatea din Moscova, 1968.
20. KSENOFONTOVA, R. F., VASILIEVA, I. A. și GERASIMOV, Ya. I., Proc. Acad. Sci, U.S.S.R, Chem. Sect., **143**, 1962, p. 314.
21. BARBI, G. B., J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 2912.
22. BLUMENTHAL, R. N. și WHITMORE, D. H., J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 92.
23. BLUMENTHAL, R. N., MOSER, J. B. și WHITMORE, D. H., J. Am. Ceram. Soc., **48**, 1965, p. 617.
24. MARCHIDAN, D. I. și MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970, p. 1491.
25. MARCHIDAN, D. I. și MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 195.
26. MARCHIDAN, D. I. și MATEI, S., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 1487.
27. MARCHIDAN, D. I. și MATEI-TĂNĂSESCU, S., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1681.
28. MARCHIDAN, D. I. și TĂNĂSESCU, S, Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1433.
29. MARCHIDAN, D. I. și TĂNĂSESCU, S., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 1365.
30. WAGNER, C., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 1819.
31. MARCHIDAN, D. I. și TĂNĂSESCU, S., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 1451.
32. GOTO, K. S. și PLUSCHKELL, ,,Physics of Electrolytes", **2**, Ed. Academic Press, London—New York, 1972, p. 13.
33. GOTO, K. S., SASABE, M. și SOMENO, M., Mett. Trans., **1**, 1970, p. 811.
34. PIZZINI, S. și MARI, C. M., Gazzetta Chim. Italiana, **106**, 1976, p. 295.
35. RATCHFORD, R. J. și RICKERT, H., Z. Electrochem., **66**, 1962, p. 497.
36. *** ,Electrode Processes in Solid State Ionics", ed. M. KLEITZ and J. DUPUY, 1976.
37. *** Research Techniques for High Pressure and High Temperature, Ed. G. C. ULMER, New York, Springer Verlag, 1971.
38. SPROULE, R. T., Microtecnic **XXVII**, 1973.
39. MARCHIDAN, D. I. și MATEI, S., Studii și cercet. chim., **18**, 1970, p. 617.

Intrat în redacție: 20. XI. 1980

* * *

recenzie

* * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Borverbindungen. Teil 20: Bor-Wasserstoff Verbindungen; Formula Index; First Supplement, Volume 1: Baron and Hydrogen, Boron and Oxygen; Volume 2: Boron and Nitrogen, Boron and Halogen; Volume 3: Boron and Chalcogens, Carboranes, Formula Index to volumes 1—3. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Derivații borului. Fascicula 20: Compuși borhidrogen; Index de formule; Primul supliment, vol 1; Bor și hidrogen, bor și oxigen; Vol. 2: Bor și azot, bor și halogeni; Vol. 3: Bor și calcogeni, carborani, Index de formule la volumele** 1—3. Ed. Springer Verlag, Berlin, 1979—1981.

Chimia borului s-a bucurat de un tratament privilegiat în cadrul tratatului Gmelin de chimie anorganică, fiind primul element descris complet, cu toți derivații săi organici și anorganici. Inițial borul a fost descris în două volume, publicate în 1926 și 1954. Acestea au fost completate cu nu mai puțin de 20 de fascicule, apărute între anii 1974—1979, în cadrul așa-numitei „Noi serii de suplimente", care se încheie cu un index de formule. Această operație de mare amploare abia încheiată, a fost urmată de publicarea (1980—1981) a unui nou supliment, în trei volume, care aduce astfel prelucrarea literaturii despre chimia borului pînă în anul 1977. Fără îndoială că activitatea intensă în chimia borului va necesita alte suplimente — la care se și lucrează în prezent — fiindcă și după 1977, ani neacoperiți de tratatul Gmelin, interesul pentru acest element nu a scăzut iar ritmul publicațiilor se menție ridicat.

Fascicula 20 (autori: L. Barton, T. Onak, R. J. Remmel, S. G. Shore, M. Yamauchi, toți din S.U.A.) scrisă integral în limba engleză, este al treilea volum care tratează compușii borului cu hidrogenul de la pentaboran la decaboran, precum și cei cîțiva borani superiori cunoscuți. Hidrurile de bor, totdeauna fascinante prin structura lor neobișnuită, constituie un subiect interesant de studiu. În special decaboranul (14) $B_{10}H_{14}$ a fost studiat deosebit de intensiv, în vederea utilizării sale drept combustibil solid pentru rachete.

Indexul de formule pentru fasciculele 1—20 ale seriei „Compușii borului" facilitează consultarea acestei lucrări voluminoase. Întrucît unii compuși ai borului apar în mai multe fascicule ale seriei, regăsirea informației complete despre un anumit compus ar fi extrem de dificilă fără un asemenea index. Prezentul index dă cheia pentru regăsirea diferitelor clase de compuși ai borului (cu hidrogen, oxigen, azot, halogeni, sulf, etc.) precum și a compușilor individuali, înșirați în ordinea compoziției elementare. Cititorul ar fi poate tentat să afle cîți compuși cu bor sînt cunoscuți; cifra nu este menționată în volum, dar lista formulelor brute ale compușilor borului cuprinde 390 pagini! (cu circa 50 compuși pe fiecare pagină). Aceasta ne poate da o imagine despre volumul activității de cercetare desfășurate pînă în prezent în chimia preparativă și structurală a borului.

Cele 20 volume consacrate compușilor borului au apărut în perioade diferite; de aceea a fost necesară uniformizarea gradului de actualizare a tratării. Aceasta s-a realizat prin publicarea unui prim supliment, în trei volume, care aduce uniform la nivelul anului 1977, tratarea tuturor compușilor borului.

Volumul 1 al primului supliment completează prelucrarea compușilor borului cu gaze rare, hidrogen (hidruri și derivați) și oxigen (oxizi, borați, etc.); **Volumul** 2 tratează compușii cu bor și azot (incluzînd nitrura de bor, aminoboranii, borazina și alte heterocicluri anorganice cu bor și azot), halogeno-derivații borului (moleculari și anionici) și organohalogenoboranii.

Volumul 3 descrie compușii borului cu sulf (sulfuri, ciclotiaborani, organotioborani), compușii cu seleniu și telur, carboranii și metalocarboranii. Fascicula se încheie cu un index de formule pentru volumele 1—3 ale suplimentului. Astfel, cercetătorul găsește sintetizată în cele 25 volume apărute pînă în prezent, ajutat de cele două indexe de formule, toată literatura despre compușii borului, apărută pînă în 1977. Prelucrarea literaturii apărute după această dată este în curs și va constitui obiectul unor noi suplimente.

I. HAIDUC

ŞTEFAN UNGUREANU
CORNELIU PETRILĂ

Sensibilitatea parametrică a unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, în regim dinamic

C. Z. 66.023

Se prezintă baza teoretică şi algoritmul de calcul al sensibilităţii unui sistem dinamic în raport cu parametrii. Ca aplicaţie se determină sensibilitatea parametrică a unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, pentru producerea hexaminei, prin calcularea matricii de sensibilitate.

The theoretical basis and the calculation algorithm of the sensitivity of a dynamic system With respect to parameters are presented. As an application, the parametric sensitivity of a continuous, non-isothermal reactor with perfect mixing for the production of hexamine is determined by calculating the sensitivity matrix.

Описываются теоретическая основа и расчетный альгоритм чувствительности динамической системы по отношению к параметрам. В качестве примера определена параметровая чувствительность неизотермического реактора непрерывного действия с идяльным смешением для производства гексамина, путем расчета матрицы чувствительности.

Realizarea unor proiecte optimale pentru instalaţii tehnologice, precum şi conducerea optimală a proceselor, implică cunoaşterea aprofundată a sistemelor şi fenomenelor utilizate. Un aspect al acestei cunoaşteri îl constituie analiza comportării proceselor tehnologice la modificări mici ale condiţiilor iniţiale (sensibilitatea stării în raport cu starea iniţială), ale parametrilor constructivi sau de exploatare (sensibilitatea parametrică) sau ale mărimilor de comandă (sensibilitatea stării în raport cu variabilele de comandă).

După ce într-un alt articol [1] a fost tratată analiza sensibilităţii unui sistem chimic în raport cu starea iniţială, în această lucrare se tratează problema sensibilităţii parametrice.

Analiza sensibilităţii parametrice în cercetările de inginerie chimică cunoscute se rezumă la un calcul al sensibilităţii în regim staţionar, realizat prin interpretarea soluţiilor obţinute la integrarea repetată a ecuaţiilor modelului matematic pentru diferite valori ale parametrilor.

Pornindu-se de la algoritmii puşi la punct în automatică [2, 3] se dezvoltă şi se aplică o metodă de cercetare a sensibilităţii parametrice în regim dinamic a unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm.

1. Matricea de sensibilitate. Algoritmul de calcul [2, 3]

Fie modelul matematic al sistemului studiat sub forma ecuaţiei vectoriale de stare:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \quad (1)$$

cu condiţia iniţială:

$$\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \quad (2)$$

unde:

$\mathbf{x}(t)$ este vectorul de stare, cu n elemente;
$\mathbf{u}(t)$ — vectorul mărimilor de comandă, cu l elemente;
$\mathbf{p}$ — vectorul parametrilor, cu m elemente;
$\mathbf{f}$ — vectorul funcţiilor f, continue şi satisfăcînd condiţia lui Lipschitz, cu n elemente.

În practica inginerească valorile parametrilor care formează elementele vectorului $\mathbf{p}$ pot fi determinate cu o precizie limitată; în afară de aceasta, anumiţi parametri se modifică în timp.

Ţinînd cont de modificările suferite de parametri, este deosebit de important să se studieze dependenţa $\delta\mathbf{x}$ de $\delta\mathbf{p}$:

$\delta\mathbf{p}$ fiind vectorul abaterilor parametrilor p_j, $j = 1,2,\ldots,m$, în jurul valorilor considerate nominale;
$\delta\mathbf{x}$ — vectorul variaţiilor corespunzătoare ale variabilelor de stare, x_i, $i = 1,2,\ldots,n$, cauzate de abaterile parametrilor.

Pentru valori constante ale stării iniţiale $\mathbf{x}_0$, ale parametrilor $\mathbf{p}$ şi o comandă dată $\mathbf{u}(t)$, soluţia sistemului (1) este $\mathbf{x}(t)$. Dacă $\mathbf{p}$ se modifică la $\mathbf{p} + \delta\mathbf{p}$, traiectoria perturbată este $\mathbf{x}(t) + \delta\mathbf{x}(t)$ şi se determină ca soluţia sistemului:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) + \delta\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t) + \delta\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p} + \delta\mathbf{p}, t) \quad (3)$$

Considerînd componentele vectorului $\delta\mathbf{p}$ mici şi funcţiile componente ale vectorului $\mathbf{f}$ continue şi

Dr. ing. ŞTEFAN UNGUREANU şi ing. CORNELIU PETRILĂ, Institutul politehnic—Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

derivabile în raport cu $\mathbf{x}(t)$ și $\mathbf{p}$ în tot domeniul de variație, se dezvoltă membrul drept al ecuației (3) în serie Taylor și se liniarizează; ținînd cont și de ecuația (1), se obține:

$$\delta\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{F}_x(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)\cdot\delta\mathbf{x}(t) + \\ + \mathbf{F}_p(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)\cdot\delta\mathbf{p} \quad (4)$$

unde:

$\mathbf{F}_x(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$ este matricea jacobiană a funcției vectoriale $\mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$ în raport cu $\mathbf{x}(t)$, avînd dimensiunile $n \times n$;

$\mathbf{F}_p$ $(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$ — matricea jacobiană a funcției vectoriale $\mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$ în raport cu $\mathbf{p}$, avînd dimensiunile $n \times m$.

Sistemul de ecuații diferențiale (4) este însoțit de condiția inițială:

$$\delta\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{0}.$$

Dat fiind $\delta\mathbf{p}$, vectorul $\delta\mathbf{x}$ este unic determinat prin integrarea sistemului (4). Dependența $\delta\mathbf{x}$ de $\delta\mathbf{p}$ astfel obținută, dă informații referitoare la sensibilitatea stării în raport cu parametrii dar studiul sensibilității pe această cale este dificil implicînd integrarea sistemului de ecuații diferențiale (4) pentru fiecare valoare dată a vectorului $\delta\mathbf{p}$.

Pentru facilitarea studiului sensibilității parametrice s-a definit *matricea de sensibilitate*

$$\bar{\sigma}(t) = \left[\frac{\partial x_i}{\partial p_j}\right], \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \ldots, n \\ j = 1, 2, \ldots, m \end{matrix} \quad (5)$$

care corelează direct variația stării, $\delta\mathbf{x}(t)$, cu modificarea parametrilor, $\delta\mathbf{p}$, pentru toate valorile $\delta\mathbf{p}$ din domeniul de variație a parametrilor, prin relația:

$$\delta\mathbf{x}(t) = \bar{\sigma}(t)\cdot\partial\mathbf{p} \quad (6)$$

Dacă $\delta\mathbf{p}$ nu este funcție de t, derivînd relația (6) și utilizînd ecuația (4), se obține *ecuația de sensibilitate:*

$$\dot{\bar{\sigma}}(t) = \mathbf{F}_x(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)\cdot\bar{\sigma}(t) + \\ + \mathbf{F}_p(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \quad (7)$$

cu condiția inițială

$$\bar{\sigma}(t_0) = \mathbf{o} \quad (8)$$

prin a cărei integrare se obține matricea de sensibilitate $\bar{\sigma}(t)$.

Ecuația matricială de sensibilitate (7) este formată întotdeauna dintr-un sistem de ecuații diferențiale liniare de ordinul întîi, deoarece atît $\mathbf{F}_x(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$ cît și $\mathbf{F}_p(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$ nu sînt funcții de $\bar{\sigma}(t)$ sau $\dot{\bar{\sigma}}(t)$.

În rezumat, algoritmul de calcul al sensibilității parametrice a unui sistem dinamic constă în:

a) dată fiind ecuația vectorială de stare (1), se construiesc matricile jacobiene $\mathbf{F}_x$ și $\mathbf{F}_p$ și ecuația matricială de sensibilitate (7);

b) se integrează succesiv sistemele de ecuații diferențiale (1) și (7) cu condițiile inițiale (2) și respectiv, (8) obținînd ca soluții, elementele matricii de sensibilitate $\bar{\sigma}(t)$;

c) se calculează $\delta\mathbf{x}(t)$, $\forall t$, pentru oricare $\delta\mathbf{p}$ dat, cu relația (6).

Se remarcă încă o dată că algoritmul descris este valabil pentru modificări δp_j, $j = 1, 2, \ldots, m$, suficient de mici pentru ca liniarizarea practicată asupra funcției $\mathbf{f}$ la determinarea ecuației (4) să nu genereze erori inacceptabile.

2. Modelul matematic al unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm

Modelul matematic al reactorului continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, considerat ca sistem cu parametri concentrați, are forma generală [4, 5]:

$$V\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = q\,\Delta\mathbf{c} + rV \quad (9)$$

$$V\varrho\,C_p\,\frac{\partial T}{\partial t} = q\,\varrho\,C_p\,\Delta T - KA\Delta T_m + rV(-\Delta H) \quad (10)$$

Pentru aplicație practică s-a ales reactorul de producere a hexaminei, pentru care se dispune de un model matematic bine verificat experimental [6] și pentru care s-a elaborat o strategie de conducere optimală [5].

Relația stoichiometrică este:

$$4NH_3 + 6\,CH_2O \rightarrow N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

La elaborarea modelului matematic al acestui proces au fost luate în considerare următoarele ipoteze simplificatoare: în reactor are loc amestecare perfectă, nu există pierderi de căldură, reacția este ireversibilă, de ordinul trei, iar constanta vitezei de reacție este dată de ecuația Arrhenius.

Ținînd cont de relațiile (9) și (10), modelul matematic al reactorului de producere a hexaminei are forma ([1, 5, 6]):

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{q_A}{V}C_{A_i} - \frac{q_A + q_F}{V}C_A - r \quad (11)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{q_F}{V}C_{F_i} - \frac{q_A + q_F}{V}C_F - 1{,}5\,r \quad (12)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q_A}{V}T_{A_i} + \frac{q_F}{V}T_{F_i} - \frac{q_A + q_F}{V}T + \frac{(-\Delta H)}{C_p}r - \\ - \frac{\varrho_r C_r}{\varrho C_p}\frac{q_r}{V}(T - T_{r_i})\left[1 - \exp\left(-\frac{KA}{\varrho_r C_r q_r}\right)\right] \quad (13)$$

în care:

$$r = k_0 C_A C_F^2 \exp(-E/RT) \quad (14)$$

$$(-\Delta H) = a_1 + a_2 T \quad (15)$$

Elementele vectorilor mărimilor de stare, mărimilor de comandă și parametrilor au fost alese astfel [1, 5]:

— ca variabile de stare se consideră concentrațiile speciilor chimice și temperatura masei de reacție:

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_A \\ C_F \\ T \end{bmatrix} \quad (16)$$

— ca variabile de comandă se utilizează debitele de alimentare cu reactanți și debitul de agent de răcire:

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_A \\ q_F \\ q_r \end{bmatrix} \tag{17}$$

— ca parametri se iau în considerare caracteristicile constructive și de material ale reactorului (volumul și aria de transfer de căldură, conductivitatea termică a oțelului), concentrațiile și temperaturile reactanților și agentului de răcire la intrare în reactor — ca alte elemente de proiectare și exploatare, energia de activare, factorul de frecvență și coeficienții din relația care dă dependența căldurii de reacție de temperatură —valori determinate în general cu o precizie îndoielnică [6, 7]:

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \\ p_7 \\ p_8 \\ p_9 \\ p_{10} \\ p_{11} \\ p_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V \\ A \\ K \\ C_{A_i} \\ C_{F_i} \\ T_{A_i} \\ T_{F_i} \\ T_{r_i} \\ E/R \\ k_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \tag{18}$$

Introducînd notațiile (16), (17), (18) în modelul matematic (11), (12), (13) se obține forma corespunzătoare ecuației generale de stare (1):

$$\dot{x}_1 = u_1 \frac{p_4}{p_1} - \frac{u_1 + u_2}{p_1} x_1 - p_{10}\, x_1 x_2^2 \exp(-p_9/x_3) \tag{19}$$

$$\dot{x}_2 = u_2 \frac{p_5}{p_1} - \frac{u_1 + u_2}{p_1} x_2 - 1{,}5\, p_{10} x_1 x_2^2 \exp(-p_9/x_3) \tag{20}$$

$$\dot{x}_3 = u_3 \frac{p_6}{p_1} + u_2 \frac{p_7}{p_1} - \frac{u_1 + u_2}{p_1} x_3 + (p_{11} + p_{12} x_3) \frac{p_{10}}{b_1} x_1 x_2^2 \exp(-p_9/x_3) - \frac{b_2}{b_1} \frac{u_3}{p_1} (x_3 - p_8)\,[1 - \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)] \tag{21}$$

unde:

$$b_1 = \rho\, C_p$$
$$b_2 = \rho_r\, C_r$$

Condițiile inițiale pentru integrarea modelului (19), (20), (21) sînt:

$$\mathbf{x}(t_0) = \begin{bmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{A_0} \\ C_{F_0} \\ T_0 \end{bmatrix} \tag{22}$$

3. Sensibilitatea parametrică a reactorului continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm în regim dinamic

Pentru calculul matricii de sensibilitate se aplică algoritmul care a fost dezvoltat în secțiunea 1.

Elementele matricii jacobiene $\mathbf{F}_x$, care în cazul cercetat aici are dimensiunile 3×3, sînt:

$$F_{x_{1,1}} = -\frac{u_1 + u_2}{p_1} - p_{10} x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{1,2}} = -2\, p_{10} x_1 x_2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{1,3}} = -p_9 p_{10} \frac{x_1 x_2^2}{x_3^2} \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{2,1}} = -1{,}5\; p_{10}\; x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{2,2}} = -\frac{u_1 + u_2}{p_1} - 3\, p_{10} x_1 x_2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{2,3}} = 1{,}5\, p_9 p_{10} \frac{x_1 x_2^2}{x_3^2} \exp(-p_9/x_3) \tag{23}$$
$$F_{x_{3,1}} = (p_{11} + p_{12} x_3) \frac{p_{10}}{b_1} x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{3,2}} = 2\,(p_{11} + p_{12} x_3) \frac{p_{10}}{b_1} x_1 x_2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{x_{3,3}} = -\frac{u_1 + u_2}{p_1} - \frac{b_2}{b_1} \frac{u_3}{p_1} [1 - \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)] + \frac{p_{10}}{b_1} x_1 x_2^2 \left(p_{12} + \frac{p_9 p_{12}}{x_3} + \frac{p_9 p_{11}}{x_3^2}\right) \exp(-p_9/x_3)$$

Elementele nenule ale matricii jacobiene $\mathbf{F}_p$, care în cazul de față are dimensiunile 3×12, sînt:

$$F_{p_{1,1}} = [(u_1 + u_2) x_1 - u_1 p_4] \frac{1}{p_1^2}$$
$$F_{p_{1,4}} = u_1/p_1$$
$$F_{p_{1,9}} = p_{10} \frac{x_1 x_2^2}{x_3} \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{p_{1,10}} = -x_1 x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{p_{2,1}} = [(u_1 + u_2) x_2 - u_2 p_5] \frac{1}{p_1^2}$$
$$F_{p_{2,5}} = u_2/p_1$$
$$F_{p_{2,9}} = 1{,}5\; p_{10} \frac{x_1 x_2^2}{x_3} \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{p_{2,10}} = -1{,}5\, x_1 x_2^2 \exp(-p_9/x_3)$$
$$F_{p_{3,1}} = [(u_1 + u_2) x_3 - u_1 p_6 - u_2 p_7] \frac{1}{p_1^2} + \frac{b_2}{b_1} \frac{u_3}{p_1^2} (x_3 - p_8)\,[1 - \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)] \tag{24}$$
$$F_{p_{3,2}} = -\frac{p_3}{b_1 p_1} (x_3 - p_8) \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)$$
$$F_{p_{3,3}} = -\frac{p_2}{b_1 p_1} (x_3 - p_8) \exp(-p_2 p_3/b_2 u_3)$$

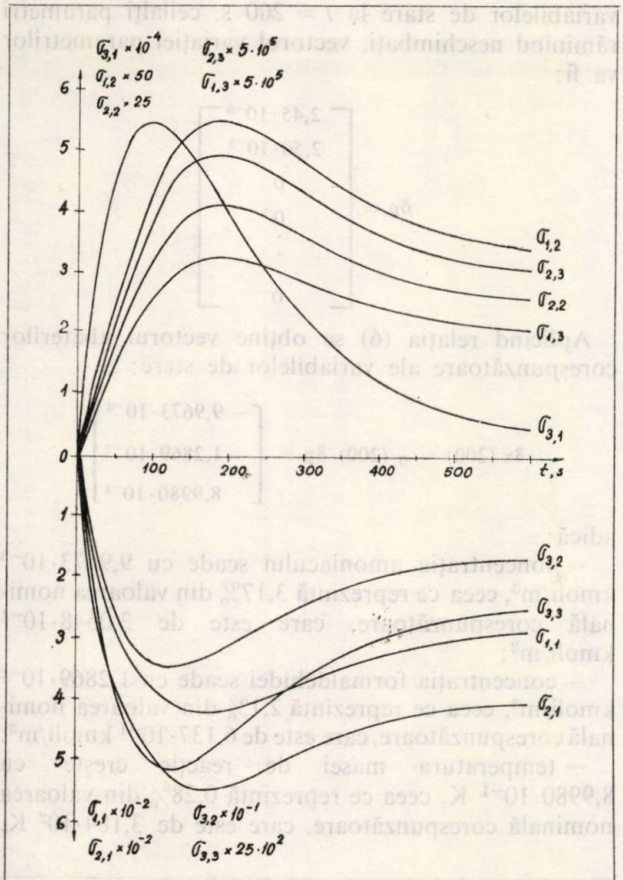


Fig. 1. Sensibilitatea reactorului continuu, cu amestecare perfectă, în raport cu: volumul: $\sigma_{1,1}$, $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{3,1}$; aria de transfer de căldură: $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{2,2}$, $\sigma_{3,2}$; coeficientul total de transfer de căldură: $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$, $\sigma_{3,3}$.

$$F_{p_{3,6}} = u_1/p_1$$

$$F_{p_{3,7}} = u_2/p_1$$

$$F_{p_{3,8}} = \frac{b_2}{b_1}\frac{u_3}{p_1}\left[1 - \exp\left(-\,p_2\,p_3/b_2\,u_3\right)\right]$$

$$F_{p_{3,9}} = -\,\frac{p_{10}}{b_1}\frac{x_1\,x_2^2}{x_3}\left(p_{11} + p_{12}\,x_3\right)\exp\left(-\,p_9/x_3\right)$$

$$F_{p_{3,10}} = \frac{x_1\,x_2^2}{b_1}\left(p_{11} + p_{12}\,x_3\right)\exp\left(-\,p_9/x_3\right)$$

$$F_{p_{3,11}} = \frac{p_{10}}{b_1}\,x_1\,x_2^2\exp\left(-\,p_9/x_3\right)$$

$$F_{p_{3,12}} = \frac{p_{10}}{b_1}\,x_1\,x_2^2\,x_3\,\exp\left(-\,p_9/x_3\right)$$

Valorile numerice luate în considerare pentru integrarea sistemelor de ecuații diferențiale (19) — (21) și (7), cu elementele matriciilor jacobiene date de relațiile (23) și (24) sînt cele date în tabelul 1.

Ținînd cont de specificul dinamicii reactorului continuu cu amestecare perfectă, valorile inițiale ale componentelor vectorului de stare x_0, C_{A_0}, C_{F_0} și T_0 au fost luate coincidente cu valorile la intrare în reactor, C_{A_i}, C_{F_i}, $T_i = T_{A_i} = T_{F_i}$.

Integrarea a fost realizată pe calculator, utilizînd metoda predictor — corector modificată de Hamming. Datorită numărului relativ mare de ecuații, au

Tabelul 1

VALORI NUMERICE UTILIZATE

Mărimea	Unitatea de măsură	Valoarea
V	m^3	$0{,}49\cdot10^{-3}$
A	m^2	0,05
K	J/m^2 grd s	837,1
C_{A_i}	kmoli/m^3	4,06
C_{F_i}	kmoli/m^3	6,32
T_{A_i}	°K	293,2
T_{F_i}	°K	293,2
T_{r_i}	°K	293,2
E	J/kmol	$25{,}693\cdot10^6$
R	J/kmol grd	$8{,}315\cdot10^3$
k_0	$(m^3/kmol)^2/s$	$1{,}419\cdot10^3$
a_1	J/kmol NH_3	$-78{,}968\cdot10^6$
a_2	J/kmol NH_3 grd	$0{,}50645\cdot10^6$
q_A	m^3/s	$1{,}5\cdot10^{-6}$
q_F	m^3/s	$1{,}5\cdot10^{-6}$
q_r	m^3/s	$2{,}65\cdot10^{-6}$
ρ	kg/m^3	$1\cdot10^3$
ρ_r	kg/m^3	$1\cdot10^3$
C_p	J/kg grd	$4{,}1855\cdot10^3$
C_r	J/kg grd	$4{,}1855\cdot10^3$

fost luate precauții speciale pentru păstrarea preciziei de calcul.

Pe baza datelor obținute prin integrarea numerică a sistemelor de ecuații diferențiale au fost trasate curbele funcțiilor componente ale matricii de sensibilitate $\overline{\sigma}(t)$ în graficele din figurile 1—5.

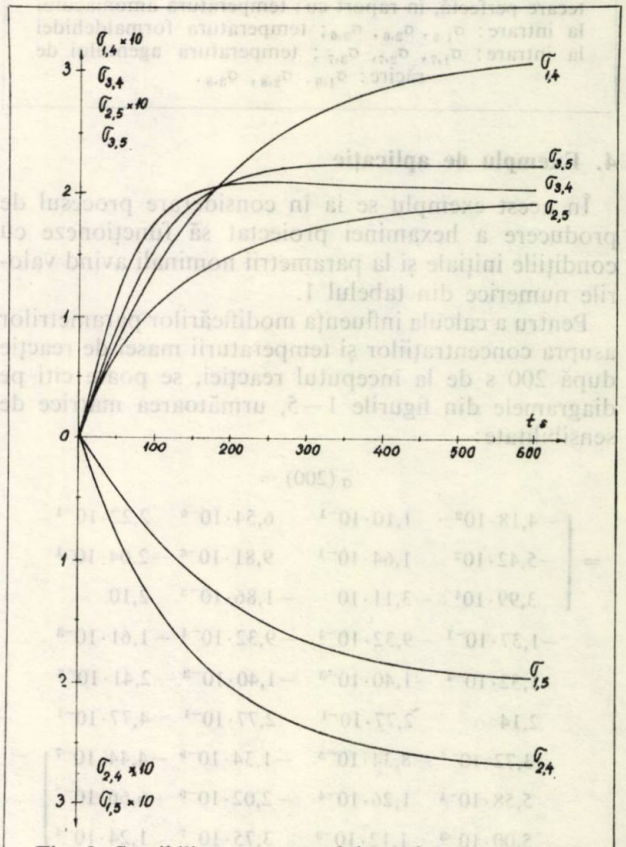


Fig. 2. Sensibilitatea reactorului continuu, cu amestecare perfectă, în raport cu: concentrația amoniacului la intrare: $\sigma_{1,4}$, $\sigma_{2,4}$, $\sigma_{3,4}$; concentrația formaldehidei la intrare: $\sigma_{1,5}$, $\sigma_{2,5}$, $\sigma_{3,5}$.

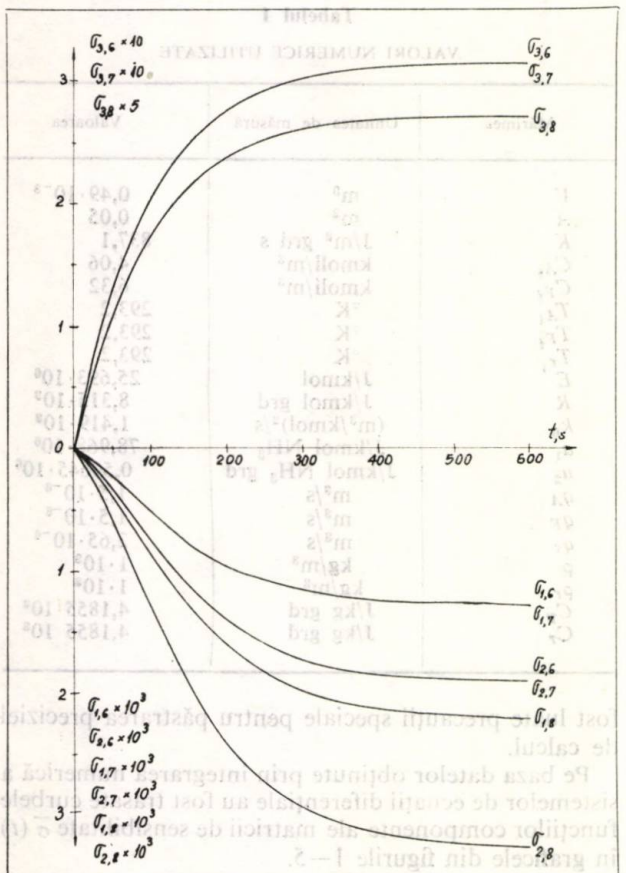


Fig. 3. Sensibilitatea reactorului continuu, cu amestecare perfectă, în raport cu: temperatura amoniacului la intrare: $\sigma_{1,6}$, $\sigma_{2,6}$, $\sigma_{3,6}$; temperatura formaldehidei la intrare: $\sigma_{1,7}$, $\sigma_{2,7}$, $\sigma_{3,7}$; temperatura agentului de răcire: $\sigma_{1,8}$, $\sigma_{2,8}$, $\sigma_{3,8}$.

4. Exemplu de aplicație

În acest exemplu se ia în considerare procesul de producere a hexaminei proiectat să funcționeze cu condițiile inițiale și la parametrii nominali având valorile numerice din tabelul 1.

Pentru a calcula influența modificărilor parametrilor asupra concentrațiilor și temperaturii masei de reacție după 200 s de la începutul reacției, se poate citi pe diagramele din figurile 1—5, următoarea matrice de sensibilitate:

$$\bar{\sigma}(200) =$$

$$= \begin{bmatrix} -4{,}18\cdot10^{2} & 1{,}10\cdot10^{-1} & 6{,}54\cdot10^{-6} & 2{,}22\cdot10^{-1} \\ -5{,}42\cdot10^{2} & 1{,}64\cdot10^{-1} & 9{,}81\cdot10^{-6} & -2{,}04\cdot10^{-1} \\ 3{,}99\cdot10^{4} & -3{,}11\cdot10 & -1{,}86\cdot10^{-3} & 2{,}10 \\ -1{,}37\cdot10^{-1} & -9{,}32\cdot10^{-4} & -9{,}32\cdot10^{-4} & -1{,}61\cdot10^{-3} \\ 1{,}52\cdot10^{-1} & -1{,}40\cdot10^{-3} & -1{,}40\cdot10^{-3} & -2{,}41\cdot10^{-3} \\ 2{,}14 & 2{,}77\cdot10^{-1} & 2{,}77\cdot10^{-1} & 4{,}77\cdot10^{-1} \\ 3{,}72\cdot10^{-4} & -8{,}34\cdot10^{-5} & -1{,}34\cdot10^{-9} & -4{,}44\cdot10^{-7} \\ 5{,}58\cdot10^{-4} & 1{,}26\cdot10^{-4} & -2{,}02\cdot10^{-9} & -6{,}66\cdot10^{-7} \\ -5{,}00\cdot10^{-3} & 1{,}12\cdot10^{-3} & 3{,}75\cdot10^{-7} & 1{,}24\cdot10^{-4} \end{bmatrix}$$

a. Dacă, de exemplu, în faza de proiectare se solicită evaluarea influențelor conjugate ale măririi volumului și ariei de transfer de căldură cu 5% asupra variabilelor de stare la $t = 200$ s, ceilalți parametri rămînînd neschimbați, vectorul variației parametrilor va fi:

$$\delta\mathbf{p} = \begin{bmatrix} 2{,}45\cdot10^{-5} \\ 2{,}50\cdot10^{-3} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

Aplicînd relația (6) se obține vectorul abaterilor corespunzătoare ale variabilelor de stare:

$$\delta\mathbf{x}(200) = \bar{\sigma}(200)\cdot\delta\mathbf{p} = \begin{bmatrix} -9{,}9673\cdot10^{-3} \\ -1{,}2869\cdot10^{-2} \\ 8{,}9980\cdot10^{-1} \end{bmatrix}$$

adică:

— concentrația amoniacului scade cu $9{,}9673\cdot10^{-3}$ kmoli/m^3, ceea ce reprezintă 3,17% din valoarea nominală corespunzătoare, care este de $3{,}0548\cdot10^{-1}$ kmoli/m^3;

— concentrația formaldehidei scade cu $1{,}2869\cdot10^{-2}$ kmoli/m^3, ceea ce reprezintă 2,1% din valoarea nominală corespunzătoare, care este de $6{,}137\cdot10^{-1}$ kmoli/m^3;

— temperatura masei de reacție crește cu $8{,}9980\cdot10^{-1}$ K, ceea ce reprezintă 0,28% din valoarea nominală corespunzătoare, care este de $3{,}184\cdot10^{2}$ K.

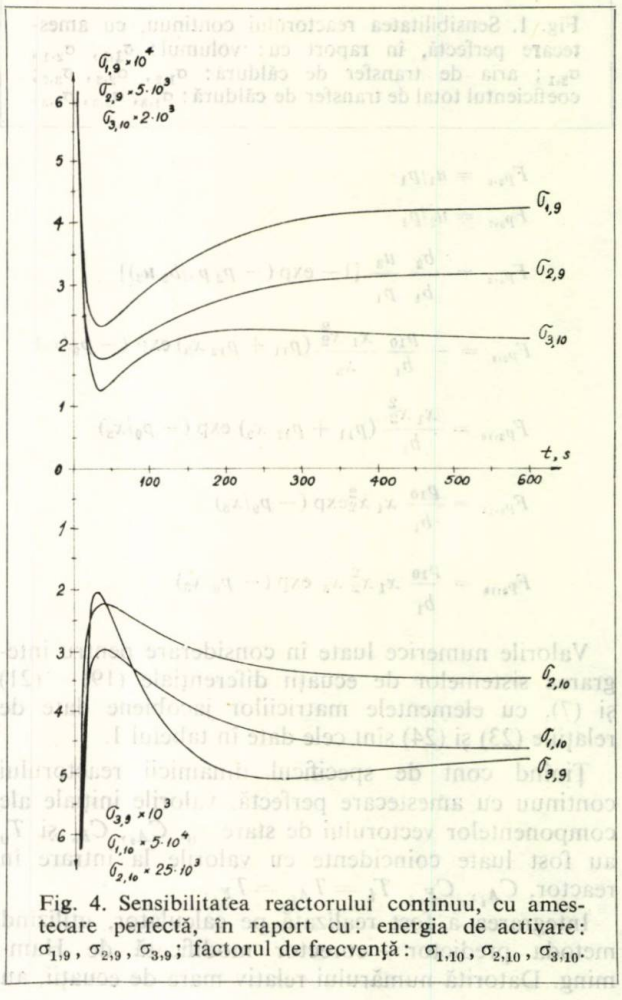


Fig. 4. Sensibilitatea reactorului continuu, cu amestecare perfectă, în raport cu: energia de activare: $\sigma_{1,9}$, $\sigma_{2,9}$, $\sigma_{3,9}$; factorul de frecvență: $\sigma_{1,10}$, $\sigma_{2,10}$, $\sigma_{3,10}$.

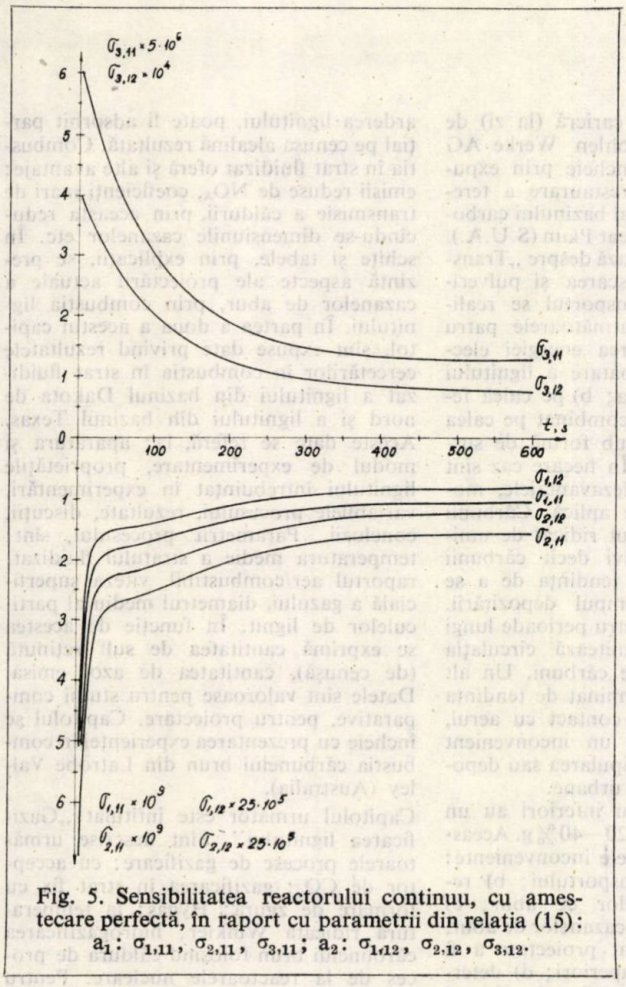


Fig. 5. Sensibilitatea reactorului continuu, cu amestecare perfectă, în raport cu parametrii din relaţia (15): a_1: $\sigma_{1,11}$, $\sigma_{2,11}$, $\sigma_{3,11}$; a_2: $\sigma_{1,12}$, $\sigma_{2,12}$, $\sigma_{3,12}$.

b. În faza de exploatare poate interesa, de exemplu, influenţele conjugate ale măririi concentraţiei amoniacului cu 5% şi micşorării concentraţiei formaldehidei cu 5% în fluxul de intrare în reactor asupra concentraţiilor şi temperaturii după 200 s de la începutul reacţiei, ceilalţi parametri rămînînd la valorile nominale; vectorul variaţiei parametrilor este, în acest caz:

$$\delta \mathbf{p} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}203 \\ -0{,}316 \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix}$$

Abaterea vectorului de stare, calculată cu relaţia (6) şi utilizînd matricea de sensibilitate $\overline{\sigma}(200)$, este:

$$\delta \mathbf{x}(200) = \begin{bmatrix} 8{,}836 \cdot 10^{-2} \\ -8{,}944 \cdot 10^{-2} \\ -2{,}499 \cdot 10^{-1} \end{bmatrix}$$

adică:

— concentraţia amoniacului va fi cu $8{,}836 \cdot 10^{-2}$ kmoli/m³ mai mare decît valoarea nominală la $t = 200$ s, adică va creşte cu 28,92%;

— concentraţia formaldehidei va scade cu $8{,}944 \cdot 10^{-2}$ kmoli/m³ adică cu 14,57% faţă de valoarea nominală;

— temperatura masei de reacţie va scade cu $2{,}499 \cdot 10^{-1}$ grade.

Într-un mod analog se poate calcula influenţa modificării oricărui parametru sau ansamblu de parametri care variază simultan, asupra variabilelor de stare în orice moment al desfăşurării reacţiei.

De asemenea, concluzii interesante de ordin general pot fi obţinute prin interpretarea curbelor funcţiilor de sensibilitate din diagramele figurilor 1—5, atît în privinţa sensului în care fiecare parametru influenţează fiecare dintre variabilele de stare cît şi în privinţa variaţiei în timp a acestor influenţe.

Toate aceste informaţii, a căror obţinere a fost exemplificată aici pentru un reactor experimental de mică capacitate, dar care pot fi transpuse la scară industrială, contribuie la cunoaşterea mai aprofundată a procesului tehnologic studiat.

Notaţii

a — coeficienţi în relaţia (15);
A — aria suprafeţei de transfer de căldură;
b — constante în relaţia (21);
c — concentraţii;
C_p — căldură specifică medie;
E — energie de activare;
$\mathbf{f}$ — vector al funcţiilor $f(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t)$;
$\mathbf{F}_x$ — matricea jacobiană a funcţiilor $\mathbf{f}$ în raport cu $\mathbf{x}$;
$\mathbf{F}_p$ — matricea jacobiană funcţiilor $\mathbf{f}$ în raport cu $\mathbf{p}$;
k_0 — factor de frecvenţă;
K — coeficient total de transfer de căldură;
$\mathbf{p}$ — vectorul parametrilor;
q — debit volumetric;
r — viteză de reacţie;
R — constanta gazelor;
t — timpul;
T — temperatură;
$\mathbf{u}$ — vectorul mărimilor de comandă;
V — volumul reactorului;
$\mathbf{x}$ — vectorul mărimilor de stare;
$\delta\mathbf{x}$ — abaterea vectorului $\mathbf{x}$ de la valoarea nominală;
$\delta\mathbf{p}$ — abaterea vectorului $\mathbf{p}$ de la valoarea nominală;
ΔH — căldura de reacţie;
ρ — densitate;
$\overline{\sigma}$ — matricea de sensibilitate parametrică;

Indici

A — se referă la amoniac;
F — se referă la formaldehidă;
i — intrare;
m — mediu;
o — momentul iniţial;
r — se referă la agentul de răcire.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I., UNGUREANU, ŞT., PETRILĂ, C., Sensitivity of a Nonisothermal Continuous — Stirred — Tank Reactor Relative to Its Initial State, Bul. Inst. Politehnic din Iaşi, 1981, (sub tipar).
2. TOMOVIČ, R., VUKOBRATOVIČ, M., Obsčaja teorija čuvstvitel'nosti, Sovetskoe radio, Moskva, 1972, p. 25.
3. BOUDAREL, R., DELMAS, J., GUICHET, P., Commande optimale des processus. I, Dunod, Paris, 1967, p. 130.
4. MIHAIL, R., Modelarea reactoarelor chimice, Ed. tehnică, Bucureşti 1976, p. 271.
5. MIHAIL, R., BOZGA, GR., SIMA, V., Rev. Chim., **30**, nr. 1, 1979, p. 51.
6. KERMODE, R. I., STEVENS, W. F., Canad. J. Chem. Eng., **43**, nr. 2, 1965, p. 68.
7. RASE, H. F., Chemical Reactor Design for Process Plants, I, Principles & Techniques, John Wiley & Sons, N. Y., London, Sydney, Toronto, 1977, p. 418.

Intrat în redacţie 16.II.1981

* * *

recenzii

* * * Lignite Technology. **Tehnologia exploatării lignitului, combustia, gazificarea şi lichefierea sa.** Editor P. Nowacki. Ed. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1980, 228 pag.

Această lucrare reprezintă volumul nr. 53 din seria Energy Technology Review şi, în acelaşi timp, volumul nr. 146 din seria Chemical Technology Review, elaborate sub auspiciile editurii Noyes Data Corporation. După cum afirmă autorul în prefaţă, „în această carte se încearcă o descriere amănunţită a tehnologiilor actuale privind exploatarea minieră şi combustia lignitului (inclusiv gazificarea şi lichefierea), cu scopul de a facilita întrebuinţarea acestei surse abundente de energie, într-o mai mare măsură, pentru generarea de electricitate".

Lucrarea este elaborată pe baza unor rapoarte, materiale documentare, surse bibliografice de certă valoare şi importanţă şi se referă la situaţia concretă din SUA.

Lignitul (sau cărbunele brun, sau cărbunele subbituminos) este o sursă abundentă, dar puţin folosită pentru producerea de energie, la un preţ de cost scăzut. Resursele totale de cărbuni ale S.U.A. sînt evaluate la 1730 Gt, din care peste 50% sînt reprezentate de cărbuni inferiori (lignit). Prin tehnologia actuală se pot exploata economic 190 Gt. Producţia actuală de lignit a S.U.A. este de 75 Mt/an şi aproape în totalitate este destinată producerii de energie electrică. În anul 1985 se estimează un consum de 300 Mt lignit, pentru producerea de energie electrică şi de carburanţi sintetici.

Capitolul întîi se referă la resursele de lignit din S.U.A. Conform sistemului de clasificare acceptat, cărbunii inferiori au o putere calorifică superioară mai mică decît 6490 kcal/kg. Sînt prezentate resursele şi rezervele de cărbuni inferiori ale S.U.A., pe categorii, în valori absolute, pe regiuni carbonifere. Compoziţiile cenuşilor rezultate din diferite categorii de cărbuni sînt exprimate prin ecuaţii de regresie. Sînt arătate valori ale producţiei de cărbune pe ani, pe categorii, pe bazine carbonifere. Al doilea capitol este intitulat „Exploatarea minieră a lignitului şi restaurarea terenului" (după închiderea exploatării). În momentul actual, în S.U.A. exploatările de lignit sînt mine la suprafaţă. Operaţiile tipice sînt: îndepărtarea şi stocarea stratului (de pămînt) superior, îndepărtarea descopertei, extragerea cărbunelui, înlocuirea descopertei, restaurarea terenului. Extragerea cărbunelui se face cu excavatoare cu lingură sau, de cele mai multe ori, cu dragline păşitoare. Sînt discutate sumar aspectele tehnologice ale exploatării lignitului şi mai pe larg exploatările miniere din Texas şi din bazinul carbonifer Estevan (Canada). Aici funcţionează o instalaţie de carbonizare (Lurgi) şi de brichetare, a cărei schemă bloc este prezentată. Pentru o cuprindere mai extinsă a subiectului se prezintă şi tehnologia exploatării miniere în carieră (la zi) de la Rheinische Braunkohlen Werke AG (RFG). Capitolul se încheie prin expunerea tehnologiei de restaurare a terenului, în cazul concret al bazinului carbonifer de la Northern Great Plain (S.U.A.).

Capitolul al treilea tratează despre „Transportul, depozitarea, uscarea şi pulverizarea lignitului". Transportul se realizează prin una din următoarele patru alternative: a) generarea energiei electrice la locul de exploatare a lignitului şi transmiterea acesteia; b) pe calea ferată sau pe şosele; c) combinat pe calea ferată şi pe apă; d) sub formă de suspensie prin conducte. În fiecare caz sînt arătate avantajele şi dezavantajele, modul în care acestea se aplică. Cărbunii inferiori, cu un conţinut ridicat de umiditate sînt mai reactivi decît cărbunii superiori şi manifestă tendinţa de a se încălzi spontan în timpul depozitării. Ei pot fi depozitaţi pentru perioade lungi de timp, dacă se limitează circulaţia aerului în straturile de cărbuni. Un alt inconvenient este determinat de tendinţa lor de a decrepita în contact cu aerul, această prăfuire fiind un inconvenient major atunci cînd manipularea sau depozitarea au loc în arii urbane.

Lignitul şi alţi cărbuni inferiori au un conţinut mare de apă, 20—40% g. Aceasta determină următoarele inconveniente: a) măreşte costul transportului; b) reduce eficienţa cazanelor de abur; c) micşorează capacitatea cazanelor de abur, atunci cînd acestea sînt proiectate a fi încălzite cu cărbuni superiori; d) determină îngheţarea cărbunilor în timpul transportului prin regiuni cu climat rece. Pe de altă parte, un lignit uscat este reactiv faţă de oxigen şi se prăfuieşte uşor. În S.U.A., există acum numai o singură termocentrală care funcţionează cu lignit uscat înainte de ardere. Multe aspecte privind uscarea lignitului, alte proprietăţi care afectează transportul şi manipularea, sînt în studiu. Pulverizarea lignitului este o operaţie importantă, deoarece avantajele arderii sale în această stare sînt nete. Proprietăţile de sfărîmare ale lignitului sînt strîns dependente de conţinutul de umiditate (indicele Hardgrove).

Cel mai extins capitol al lucrării este destinat combustiei lignitului. Metoda obişnuită pentru combustia lignitului foloseşte lignitul sub formă pulverizată. O atenţie deosebită se acordă combustiei în strat fluidizat, prin care sînt rezolvate problemele de înfundare cu cenuşă şi de control al emisiilor de gaze sulfuroase. Combustia în strat fluidizat înseamnă combustia unor particule de lignit cu un diametru mai mic decît 6 mm, la o temperatură controlată, de 800—1000°C într-un strat de material inert menţinut în suspensie (fluidizat) cu un curent de aer, care se introduce pe la baza stratului. La această temperatură relativ mică, sub temperatura de fuziune a cenuşii, înfundarea cu cenuşă este aproape eliminată. De asemenea, la această temperatură, dioxidul de sulf, generat prin arderea lignitului, poate fi adsorbit parţial pe cenuşa alcalină rezultată. Combustia în strat fluidizat oferă şi alte avantaje: emisii reduse de NO_x, coeficienţi mari de transmisie a căldurii, prin aceasta reducîndu-se dimensiunile cazanelor etc. În schiţe şi tabele, prin explicaţii, se prezintă aspecte ale proiectării actuale a cazanelor de abur, prin combustia lignitului. În partea a doua a acestui capitol, sînt expuse date privind rezultatele cercetărilor în combustia în strat fluidizat a lignitului din bazinul Dakota de nord şi a lignitului din bazinul Texas. Aceste date se referă, la: aparatura şi modul de experimentare, proprietăţile lignitului întrebuinţat în experimentări, variabilele procesului, rezultate, discuţii, concluzii. Parametrii procesului, sînt: temperatura medie a stratului fluidizat, raportul aer/combustibil, viteza superficială a gazului, diametrul mediu al particulelor de lignit. În funcţie de acestea se exprimă cantitatea de sulf reţinută (de cenuşă), cantitatea de azot emisă. Datele sînt valoroase pentru studii comparative, pentru proiectare. Capitolul se încheie cu prezentarea experienţei în combustia cărbunelui brun din Latrobe Valley (Australia).

Capitolul următor este intitulat „Gazificarea lignitului". Sînt descrise următoarele procese de gazificare: cu acceptor de CO_2; gazificarea în strat fix cu formare de zgură; Hygas; la temperatură ridicată Winkler; hidrogazificarea cărbunelui brun folosind căldura de proces de la reactoarele nucleare. Pentru fiecare dintre aceste procese sînt prezentate principiile procesului, schiţa aparaturii şi a fluxurilor, descrierea etapelor şi a parametrilor de operare, aplicaţii industriale (unde există), perspective de aplicare.

Ultimul capitol este destinat lichefierii lignitului. Prin lichefiere, în acest caz, nu se înţelege trecerea cărbunelui din starea solidă în starea lichidă, ci transformări chimice, în urma cărora din cărbuni se obţin (în principal) hidrocarburi, care se pot întrebuinţa sub formă de combustibil lichid, benzină, materii prime pentru petrochimie. Procesele discutate sînt: CO-abur; hidropiroliza rapidă; carbonizarea la temperatură joasă. Nici unul dintre aceste procese nu se aplică la scară industrială, dar există perspective favorabile pentru acesta. Lucrarea aici prezentată este valoroasă prin aceea că reuneşte un volum mare de informaţii concentrate asupra subiectului abordat, subiect de mare actualitate privind introducerea în circuitul economic a cărbunilor inferiori, interesant şi pentru strategia rezolvării problemei energetice din ţara noastră. Pe lîngă aceasta, întrebuinţarea în viitor a cărbunilor inferiori pentru obţinerea de gaze combustibile, de gaz de sinteză, de combustibili lichizi, de benzină, de hidrocarburi pure, de alte substanţe organice, apare ca o alternativă în raport cu penuria de ţiţei.

I. OPRIŞ

STELIANA CREȚU
ISAIC MANIU-ALEXANDRU

Utilizarea energiei informaționale pentru studiul reacției de cuaternizare a alchilamidoalchilenaminelor cu dihalogenalcani

C. Z. 547.553.4

În vederea stabilirii tehnologiei optime de fabricare a sărurilor cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu s-a procedat la efectuarea reacțiilor de cuaternizare a N,N-dietil-N-laurilamidopropilen aminei distilată molecular, cu 1,2-dicloretan, în diferiți solvenți, în sistem catalitic și necatalitic, modificînd parametrii termodinamici, conform metodologiei planificării experimentului. S-au calculat constantele de viteză și energiile informaționale ale sistemelor subliniindu-se unele relații cantitative între proprietățile procesului de cuaternizare și variabilele sale. Prin experiențe programate statistic și folosirea metodelor statisticii informaționale s-au obținut relații care au determinat condițiile optime de conducere a procesului de cuaternizare.

In order to establish the best technology to obtain quaternary alkylamidoalkylene ammonium salts, the quaternization reaction of N,N-diethyl N-laurylamidopropyleneamine molecularly distilled, with 1.2 dichloroethane in various solvents in catalythic and non-catalythic systems were accomplished according to the planned methodology. The rate constants and the informational energies of the systems were calculated emphasizing some of the quantitative relations between the properties of the quaternization process and its variables. Through statistically programmed experiments and using informational statistic methods, relations determining the optimal conditions to conduct the quaternization process were obtained.

С целью установления оптимальной технологии производства четвертичных солей алкиламидоалкиленаммония проводились реакции кватернизации молекулярного дистиллированного и, и-диэтил-и-лаурил-амидопропиленамина с 1,2-дихлорэтаном в различных растворителях, в присутствии и в отсутствии катализатора, с модифицированием термодинамических параметров согласно методике планирования эксперимента. Расчитывались константы скоростей и информационные энергии систем, подчеркивая некоторые количественные соотношения между свойствами процесса кватернизации и его переменными. С помощью статистически программированных экспериментов, применяя методы информационной статистики были полученые соотношения, на основе которых установились оптимальные условия управления процессом кватернизации.

În vederea sintetizării unor noi tenside cationice de tip săruri cuaternare de alchilamoniu și a stabilirii tehnologiei optime de fabricare a acestora, s-a studiat cuaternizarea alchil (C_{12}—C_{18})amidoalchilenaminelor cu dihalogenalcani: 1,2-dicloretan, 1,2-dibrometan etc., urmărindu-se influența structurii și a purității reactantului nucleofil, influența solventului, a temperaturii și a presiunii, a sistemelor catalitice, a raportului molar dintre alchilamidoamină și agentul de cuaternizare, a timpului de reacție etc., asupra gradului de conversie și, implicit, a randamentului în produs finit.

Dr. ing. CREȚU STELIANA și dr. econ. ISAIC MANIU-ALEXANDRU, Academia de studii economice—București.

În procesele de cuaternizare studiate, s-a utilizat, în calitate de materie primă, reactant nucleofil: alchilamidoalchilenamine pure, distilate molecular, cît și alchilamidoalchilenamine brute — rezultate direct de la faza de acilare, respectiv cu un conținut de 10—25% toluen. Alchilamidoalchilenaminele au fost sintetizate de către autori [1] prin reacția de acilare a N,N-dietilpropilendiaminei preparată din acrilonitril și dietilamină prin faza cianoetilare-hidrogenare. Acilarea s-a realizat cu acizi grași naturali sau sintetici, în stare pură sau fracțiuni înguste. Toate materiile prime se procură din țară, iar produsele finite, în stare pură sau brute, se pot utiliza ca inhibitori de coroziune sau în procesele de finisare textilă, ca agenți antistatici și de avivare etc.

Factorii care controlează reacţia de cuaternizare de acest tip sînt: capacitatea nucleofilă a alchilamidoalchilenaminelor, densitatea de sarcină de la agentul de cuaternizare, natura mediului de reacţie — solventul utilizat.

Reacţia de cuaternizare a alchilamidoalchilenaminelor decurge, în general, după un mecanism de substituţie nucleofilă bimoleculară SN2 şi se desfăşoară printr-o stare de tranziţie în care se separă sarcini contrare. Mecanismul acestei reacţii se poate explica prin afinitatea reactantului nucleofil pentru molecula agentului de cuaternizare, care prezintă polarizare pozitivă la atomul de carbon atacat.

Deşi reacţiile de cuaternizare s-au desfăşurat cu mai mulţi agenţi de cuaternizare de tip halogenalcani asupra diferitelor alchil(C_{12}—C_{18})amidoalchilenamine, se va analiza cazul cuaternizării cu 1,2-dicloretan a N,N-dietil-N-laurilamidopropilenaminei, modificînd parametrii de reacţie.

Cuaternizarea decurge conform reacţiei:

$$R-CO\,NH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2 + CH_2Cl-CH_2Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[R-CO\,NH(CH_2)_3\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\,\underset{CH_2CH_2Cl}{|}\right] Cl^-$$

Pentru verificarea şi stabilirea ordinului de reacţie real şi calcularea constantei de viteză (k_2), s-a propus iniţial ordinul global de reacţie doi, utilizînd perechi ale valorilor concentraţie—timp şi ecuaţia integrată pentru reacţiile bimoleculare:

$$k_2 = \frac{1}{t}\,\frac{1}{b-a}\,\ln\frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

Datele cu privire la constantele de viteză prezentate în tabelul 1 au fost calculate din fiecare pereche de date ridicate în diferite condiţii de reacţie: solvent, raport molar între reactanţi, temperatură, presiune şi ele reprezintă valori constante într-un interval larg de concentraţii [2]. Acest aspect subliniază faptul că ordinul de reacţie presupus iniţial ($n = 2$) este cel real, în cazul reacţiei studiate, respectiv ordinul global de reacţie este doi, ordinul parţial faţă de reactantul nucleofil fiind 1.

Pentru stabilirea tehnologiei de fabricaţie a acestor tenside cationice este interesant să se cunoască modul în care parametrii de reacţie influenţează randamentul în produs, astfel încît procesul să poată fi condus în condiţii optime, economicoase.

Datorită numărului mare de factori care influenţează desfăşurarea procesului de cuaternizare a N,N-dietil-N-laurilamidopropilenaminei cu 1,2-dicloretan, în vederea stabilirii factorilor mai semnificativi, s-a procedat la efectuarea reacţiilor conform metodologiei cunoscute sub numele de „planificarea experimentelor" [3—7].

În cadrul lucrării s-au efectuat trei experimente, pentru care s-au admis în principiu următoarele ipoteze:

— reacţia de cuaternizare se desfăşoară printr-o stare de tranziţie, după un mecanism SN2;

— starea de tranziţie este favorizată de un solvent polar, care conduce la mărirea vitezei de reacţie (tabelul 1);

— reacţia este favorizată de creşterea presiunii şi a temperaturii, între anumite limite;

— reacţia este favorizată de prezenţa unui catalizator puternic bazic;

— utilizarea N,N-dietil-N-laurilamidopropilenaminei brute, cu un conţinut de 10—25% toluen şi urme de acizi graşi nereacţionaţi, se manifestă prin scăderea vitezei de reacţie, datorită acţiunii inhibitoare determinată de solventul nepolar.

Primul experiment. În efectuarea diferitelor experimente se pune frecvent problema de a se stabili în ce măsură rezultatele obţinute sînt sau nu semnificativ diferite unele de altele. Această problemă poate căpăta o interpretare statistică, după cum urmează: fiecare rezultat poate fi considerat ca o medie cauzată de interacţiunea unui grup de factori, unii esenţiali, cu influenţă semnificativă, alţii neesenţiali, dar a căror influenţă cumulată duce la modificarea rezultatelor experimentului. Pe baza acestei interpretări, în analiza rezultatelor experimentelor se poate aplica o gamă largă de metode utilizate în analiza indicatorilor statistici.

În esenţă, deci, problema propusă se poate reduce la o verificare a egalităţii unui şir de medii, care se

Tabelul 1

VARIAŢIA VITEZEI DE REACŢIE ÎN REACŢIA DE CUATERNIZARE A LAURILAMIDOPROPILENAMINEI CU 1,2-DICLORETAN, ÎN FUNCŢIE DE PARAMETRII TERMODINAMICI ŞI NATURA SOLVENTULUI UTILIZAT

Nr. crt.	Temperatura °C	Presiunea, at	Raport molar AA : DCE	k_2 1 mol^{-1} h^{-1}	Solvent	ε, (25°C)	μ, Debye
1	40	1,0	1,02 : 2	0,1002	izopropanol	18,3	1,7
2	80	1,0	1,02 : 2	0,2078	izopropanol		
3	100	1,0	1,02 : 2	0,2568	izopropanol		
4	125	4,5	1,02 : 2	0,3887	izopropanol		
5	85	1,0	1 : 6,95	0,0731	1,2-dicloretan	10,45	1,75
6	100	1,0	1 : 6,95	0,0792	1, 2-dicloretan		
7	138	4,5	1 : 6,95	0,0860	1, 2-dicloretan		
8	110	1,0	1 : 2,0	0,1670	n-butanol	17,1	1,70
9	135	4,5	1 : 2,0	0,2103	n-butanol		
10	110	1,0	1 : 2,0	0,05077	1, 2-dicloretan — toluen (20%)	7,1	0,4
11	140	4,5	1 : 2,0	0,07023	1, 2-dicloretan — toluen (20%)		

AA — N,N-dietil—N-laurilamidopropilenamină distilată molecular.

poate scrie după cum urmează:

$$H_0 = m_1 = m_2 = \ldots 3\ m_n \qquad (1)$$

H_0 semnifică ipoteza nulă, conform căreia mediile experimentelor $(1,2,\ldots n)$ sînt egale între ele, şi H_1 — alternativa acestei ipoteze, în care ipotezele sînt diferite.

Statistica pune la îndemîna cercetătorilor o multitudine de metode pentru testarea acestui gen de ipoteze, toate bazîndu-se pe datele de observaţie. Dintre acestea se vor alege metodele statisticii informaţionale, care oferă o gamă de indicatori deosebit de pertinenţi pentru rezolvarea acestui gen de probleme [3].

În primul experiment s-au luat în consideraţie doi factori de influenţă: timpul de reacţie t_j $(j = 1,2,\ldots 6)$ şi natura solventului s_i $(i = 1, 2, \ldots 5)$, conform datelor exprimentale expuse în tabelul 1, respectiv valorile timpului fiind 4,6,8,10,12,14 ore, iar solvenţii utilizaţi: izopropanol, *n*-butanol, 1,2-dicloretan, izopropanol—toluen, glicerină. S-a lucrat în sistem necatalitic, în cazul acestui experiment.

Avînd un sistem S, cu stările $s_1, s_2, \ldots s_n$, cu ponderile $p_1, p_2, \ldots p_n$, energia informaţională a sistemului este dată de relaţia (2):

$$E_S = \sum_{j=1}^{n} p_j^2 \qquad (2)$$

Energia informaţională este cuprinsă între următoarele limite:

$$\frac{1}{m} \leqslant E_S \leqslant 1$$

şi ori de cîte ori nedeterminarea sau dezorganizarea sistemului creşte, energia sa informaţională descreşte.

Variabila studiată se poate nota astfel:

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + e_{ij}$$

rezultînd ca sumă a unei constante μ, a doi factori de influenţă α_i şi β_j, la care se adaugă influenţa cumulată a tuturor factorilor neincluşi în ecuaţie, consideraţă ca reziduu în model.

Cîmpul valorilor este: $i = 1,2,\ldots,a$, respectiv $j = 1,2,\ldots,b$. Pentru verificarea ipotezei (1) se construieşte o variabilă ξ_i la care se pot ataşa probabilităţile aferente, respectiv probabilităţi aproximate prin frecvenţe relative (sau ponderi), astfel:

$$p_i = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^{a} y_i} \qquad (3)$$

Pentru această variabilă, cu care se operează în cadrul statisticii informaţionale, ipoteza (1) capătă echivalentul (4), în care se urmăreşte verificarea egalităţii ponderilor, deci:

$$H_0' = p_1 = p_2 = \cdots = p_a \qquad (4)$$

Ipoteza (4) este consideraţă ca justă la valoarea minimă a energiei informaţionale, respectiv cînd $E(\xi) = \frac{1}{a}$.

Ponderile se vor calcula conform cu (3), dar utilizînd mediile variabilelor, şi nu valorile lor individuale, după cum urmează:

$$y_{i\cdot} = \frac{\sum_{j=1}^{b} y_{ij}}{b}$$

respectiv media factorului i, punctul simbolizînd factorul care este menţinut constant;

$$y_{\cdot j} = \frac{\sum_{i=1}^{a} y_{ij}}{a}$$

Tabelul 2

CALCULUL MEDIILOR PE FACTORII i ŞI j, $y_{i\cdot}$ ŞI $y_{\cdot j}$ ŞI A PĂTRATELOR ACESTORA, ÎN CAZUL REACŢIEI DE CUATERNIZARE A N,N-DIETIL-N-LAURILAMIDOPROPILENAMINEI CU 1, 2-DICLORETAN ÎN SISTEM NECATALITIC

$i = 1,2,\ldots 5$ $(a = 5)$; $j = 1,2,\ldots 6$ $(b = 6)$

i \ j	Timp de reacţie 1	2	3	4	5	6	$\sum_{j=1}^{b} Y_i$	$y_{i\cdot}$	$y_{i\cdot}^2$
1	*57	80	87	95	97	99	515	85,833	7 367,361
2	45	52	68	75	85	90	415	69,167	4 784,03
Solvent 3	50	60	75	85	90	95	455	75,833	5 750,69
4	45	50	65	80	85	91	416	69,333	4 807,111
5	28	30	45	65	70	82	320	53,333	2 844,444
$\sum_{i=1}^{a} Y_j$	225	272	340	400	427	457	$\sum_i \sum_j Y_{ij} = 2121$	$\sum_i y_{i\cdot} = 353,499$	$\sum y_{i\cdot}^2 = 25553,636$
$y_{\cdot i}$	45,00	54,4	68	80	85,5	95,4	$\sum y_{\cdot j}^2 = 424,2$	$y_{\cdot\cdot} = 70,7$	*
$y_{\cdot i}^2$	2025,0	2959,36	4624,0	6400	7293,1	8353,9	$\sum y_{\cdot j}^2 = 31655,48$	*	*

* Valori ale randamentelor în produs — sare cuaternară de amoniu

Tabelul 3

VALORILE $y.j$ ŞI $y_{i.}^2$ ÎN CAZUL REACŢIEI DE CUATERNIZARE A N,N-DIETIL-N-LAURILAMIDOPROPILENAMINEI CU 1,2-DICLORETAN ÎN SISTEM CATALITIC

i \ j	Timp de reacţie 1	2	3	4	5	6	$\sum_{j=1}^{6} Y_{i.}$	$y_{i.}$	$y_{i.}^2$
Solvent 1	87	92	99	99	99	99	575	95,83	9184,03
Solvent 2	63	75	90	92	95	98	513	85,5	7310,25
Solvent 3	68	80	95	96	97	98	534	89,0	7921,0
Solvent 4	70	81	92	93	95	97	528	88,0	7744,0
$\sum_{i=1}^{4} v_j$	288	328	376	380	386	392	$\sum_i \sum_j Y_{ij} = 2150$	$\sum y_{i.} = 358,33$	$\sum Y_{i.}^2 = 32159,28$
$y.j$	72	82	94	95	96,5	98	$\sum y.j = 537,5$	$y.. = 89,583$	*
$y^2.j$	5184	6724	8836	9025	9312,25	9604,0	$\sum y^2.j = 48685,25$	*	*

respectiv media factorului j;

$$y.. = \frac{\sum_{i=1}^{a} \sum_{j=1}^{b} y_{ij}}{a \times b,}$$

media generală.

Conform datelor din literatura de specialitate [4], energia informaţională E se poate determina prin expresia (5):

$$E(\zeta) = \sum_{i=1}^{a} p_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^{a} y_{i.}^2}{\left(\sum_{i=1}^{a} y_{i.}\right)^2} \qquad (5)$$

În tabelul 2 se prezintă rezultatele primului experiment pentru cei doi factori amintiţi anterior, calculul mediilor pe factorii i şi j, respectiv $y_{i.}$ şi $y.j$, cît şi pătratele acestor valori, necesare calculării energiei informaţionale conform expresiei (5):

$$E(\zeta) = \sum_{i=1}^{5} p_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^{5} y_{i.}^2}{\left(\sum_{i=1}^{5} y_{i.}\right)^2} = \frac{25553,646}{124961,54} = 0,204$$

Valoarea calculată pe baza datelor experimentale, prin expresia (5), este egală cu valoarea teoretică a energiei informaţionale: $E(\xi) = \frac{1}{a} = \frac{1}{5} = 0,204 = 0,20$, aspect care subliniază faptul că influenţa solventului asupra randamentului este nesemnificativă. Natura solventului polar, însă, determină mărirea vitezei de reacţie şi, deci, atingerea nivelului randamentului optim într-un timp mai scurt.

Egalitatea influenţelor celui de-al doilea factor, timpul de reacţie, necesită următorul calcul:

$$\hat{E}(\zeta) = \frac{\sum_{j=1}^{b} y_{\cdot j}^2}{\left(\sum_{j=1}^{b} y_{\cdot j}\right)^2} = \frac{\sum_{1}^{6} y_{\cdot j}^2}{\left(\sum_{1}^{6} y_{\cdot j}\right)^2} = \frac{3155,48}{179945,64} = 0,176$$

Întrucît $\hat{E}(\xi) \neq E(\xi) = \frac{1}{6} = 0,166$, rezultă concluzia că durata de reacţie are o influenţă semnificativă asupra randamentului în produs finit, rezultat ce confirmă datele din ecuaţia cinetică.

Al doilea experiment s-a efectuat în următoarele condiţii: s-au menţinut solvenţii, temperatura şi presiunea, însă s-a modificat sistemul prin intervenţia unui catalizator puternic bazic. Rezultatele experimentului sub forma dependenţei randamentelor de tipul de solvent utilizat şi durata procesului de cuaternizare se prezintă în tabelul 3.

În acest caz, pentru verificarea influenţei solvenţilor se va utiliza ipoteza H', asupra egalităţii ponderilor (4):

$$H' = p_1 = p_2 = p_3 = p_4.$$

Verificarea se realizează prin (5), valoarea teoretică a testului fiind egală cu:

$$E(\zeta) = \frac{1}{a} = \frac{1}{4} = 0,25,$$

iar valoarea estimată pe baza datelor experimentale, conform (5) va fi:

$$\hat{E}(\zeta) = \sum_{i=1}^{4} p_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^{4} y_{i.}^2}{\left(\sum_{i=1}^{4} y_{i.}\right)^2} = \frac{32159,28}{1284000,38} = 0,25$$

Egalitatea celor doi indicatori ai energiei informaţionale a sistemului în cazul cuaternizării în prezenţa

unui catalizator puternic bazic este un semnal asupra faptului că solventul are o influenţă nesemnificativă asupra randamentului. Solventul polar, însă, şi în cazul conducerii procesului de cuaternizare în sistem catalitic îşi manifestă influenţa asupra vitezei de reacţie, în sensul măririi acesteia şi, implicit, a atingerii unui randament optim într-un timp mult mai scurt, cum este cazul utilizării izopropanolului.

Pentru verificarea influenţei duratei de lucru asupra randamentului în produs finit — sare cuaternară de amoniu, s-a utilizat un alt aparat statistic, considerat a fi mai sensibil. Astfel, ipoteza de verificat în acest caz este următoarea:

$$H_\beta: \beta_j = 0 \quad (j = 1,2, \ldots, 6).$$

Se arată în literatură faptul că energia informaţională a unui sistem are o repartiţie F dată prin expresia (7):

$$E = \frac{k_2 \, \chi^2_{a,\lambda_1}}{(C_2 k_2) \cdot a \chi^2_{k_2}} \tag{7}$$

unde conform [3]:

$$\chi^2_{a,\lambda_1} = C_1 \chi^2_{k_1}$$

Parametrii $\bar{\lambda}_1$ şi $\bar{\lambda}_2$ sînt definiţi prin:

$$\bar{\chi}^2_1 = \frac{a \sum_{j=1}^{b} \mu_j}{\sigma^2} \tag{8}$$

$$\bar{\lambda}^2_2 = \frac{a}{b} \cdot \frac{a \left(\sum_{j=1}^{b} \mu_j \right)^2}{\sigma^2} \tag{9}$$

iar:

$$C_1 = \frac{a + 2\lambda_1^2}{a + \lambda_1^2} \tag{10}$$

$$C_2 = \frac{a + 2\lambda_2^2}{a + \lambda_2^2} \tag{11}$$

respectiv:

$$k_1 = \frac{(a + \lambda_1^2)^2}{a + 2\lambda_1^2} \tag{12}$$

$$k_2 = \frac{(1 + \lambda_2^2)}{(1 + 2\lambda_2^2)^2} \tag{13}$$

Energia informaţională a sistemului dată prin (7) se poate scrie astfel în final:

$$\bar{E} = \frac{k_2 \, C_1 \chi \, k_1^2}{C_2 k_2 \, a \chi^2_{k_2}} = \frac{C_1 \cdot k_1}{C_2 \cdot k_2 \cdot a} \cdot \frac{k_2 \cdot \chi^2_{k_1}}{k_1 \cdot \chi^2_{k_2}} \tag{14}$$

Variabila $\frac{k_2 \cdot \chi^2_{k_1}}{k_1 \cdot \chi^2_2}$ are o repartiţie F cu k_2 şi k_1 grade de libertate, deci (7) se poate prezenta şi în forma următoare:

$$E = \frac{C_1 k_1}{a \cdot C_2 k_2} \cdot F_{k_1, k_2} \tag{15}$$

Ipoteza egalităţii mediilor este echivalentă cu ipoteza ca energia informaţională a datelor rezultate prin experiment să aibă valoarea minimă, respectiv $\frac{1}{b}$.

Pornind de la statistica (5), unde parametrii sînt:

$$y_{\cdot j} = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^{a} y_{ij}, \qquad M(y_{\cdot j}) = \mu_j \quad \text{şi}$$

$$D^2(y_{\cdot j}) = \frac{1}{\alpha_2} \sum_{i=1}^{a} D^2(y_{ij}) = \frac{\sigma}{a}; \qquad D(y_{\cdot j}) = \frac{\sigma}{\sqrt{a}},$$

iar estimatorul dispersiei: $\sigma^2 = \frac{\Sigma (y_{\cdot j} - y_{\cdot\cdot})^2}{b}$, unde

$y_{\cdot\cdot}$ este media generală $y_{\cdot\cdot} = \frac{\sum_i \sum_j y_{ij}}{a\,b}$ se procedează în continuare la efectuarea calculelor în urma cărora se obţine:

$$\sigma^2 = \frac{534{,}208}{6} = 89{,}035, \qquad \text{de unde} \quad \sigma = 9{,}44.$$

Înlocuind datele în (8) şi (9) se obţine:

$$\bar{\lambda}_1^2 = \frac{a \sum_{j=1}^{b} \bar{\mu}_j^2}{\sigma^2} = \frac{4 \times 48685{,}25}{89{,}035} = 2187{,}241$$

şi:

$$\bar{\lambda}_2^2 = \frac{a}{b} \cdot \frac{\left(\sum_{j=1}^{b} \bar{\mu}_j \right)^2}{\sigma^2} = \frac{4}{6} \cdot \frac{(537{,}5)^2}{89{,}035} = 2163{,}24,$$

iar din relaţiile (10), şi (11) rezultă valorile C astfel:

$$\bar{C}_1 = \frac{4 + 2 \times 2187{,}241}{4 + 2187{,}241} = 1{,}9982$$

respectiv:

$$\bar{C}_2 = \frac{1 + 2 \times 2163{,}24}{1 + 2163{,}24} = 1{,}9995.$$

Utilizînd relaţiile (12) şi (13) se obţine:

$$\bar{k}_1 = \frac{(4 + 2187{,}241)^2}{4 + 2 \times 2187{,}241} = 1096{,}62$$

$$\bar{k}_2 = \frac{(1 + 2163{,}24)}{(1 + 2 \times 2163{,}24)} = 1082{,}37$$

Pe această bază statistica F se obţine astfel:

$$F = \frac{\bar{C}_1 \cdot \bar{k}_1}{\bar{C}_2 \cdot \bar{k}_2 \cdot b} = \frac{1{,}9982 \times 1096{,}62}{1{,}995 \times 1082{,}37 \times 6} \cong 0{,}169$$

$$\hat{E}(\zeta) = \frac{48685{,}25}{288906{,}25} = 0{,}1685$$

iar teoretic:

$$E = \frac{1}{6} = 0{,}1666$$

Întrucît $\hat{E} \leqslant \frac{\bar{C}_1 \cdot \bar{k}_1}{\bar{C}_2 \cdot \bar{k}_2 \cdot b} \cdot F_{0{,}01;\, k_1;\, k_2} = 0{,}169 \times 1{,}12 =$

$= 0{,}188$, se poate aprecia că ipoteza egalității mediilor se verifică la un nivel de semnificație de 1%.

Deci, experimentele și factorii luați în considerare duc la rezultate sensibil egale și se poate opta pentru oricare dintre procedee, ca fiind echivalent din punctul de vedere al rezultatului final. Opțiunea asupra procedeului ce trebuie ales are la bază criterii de economicitate.

Al treilea experiment aduce în plus față de celelalte două modificarea parametrilor termodinamici, respectiv a temperaturii (125—155°C) și a presiunii (4,5—5 at), sintezele efectuîndu-se în aceiași solvenți, în sistem necatalitic, la aceleași durate. Rezultatele experimentului, respectiv variația randamentului în produs, în funcție de solvent și timpii de reacție, sînt date în tabelul 4.

Tabelul 4

RANDAMENTE ÎN FUNCȚIE DE VALORILE PARAMETRILOR i ȘI j ÎN CAZUL REACȚIEI DE CUATERNIZARE DESFĂȘURATE LA $P = 4{,}5$ AT ȘI ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURI 125 — 155°C, LA RAPORT MOLAR 1,02:2,0

i \ j		Timp de reactie (indicativ)					
		1	2	3	4	5	6
Solvent	1	80	92	99	99	99	99
	2	58	85	90	95	99	99
	3	67	90	94	97	98	99
	4	52	68	90	95	99	99
	5	45	60	85	92	95	99

Rezultatele operațiilor de testare indică existența unor diferențieri ale valorii randamentului în raport cu solventul și, în special, cu durata de reacție, la timpii superiori valoarea randamentului devenind aceeași, indiferent de solvent. Se remarcă, și în acest caz, influența solventului asupra creșterii vitezei de reacție, în sensul atingerii randamentului maxim la un timp de reacție minim (tabelul 1).

Se repetă testarea și pe baza mediilor pe durate calculate, astfel încît să se neglijeze influența solventului. Rezultatele testului sînt prezentate în tabelul 5.

Prin (5) se calculează estimatorii energiei informaționale pentru fiecare din cei doi factori (i, j), astfel: pentru $i = 1, 2, 3$ procedee de efectuare a reacției se obține:

$$\hat{E}(\xi) = \frac{20638{,}54}{61281{,}002} = 0{,}336,$$

valoare care se compară cu minimul teoretic.

$E(\xi) = \frac{1}{a} = \frac{1}{3} = 0{,}333$. Diferența nesemnificativă dintre cele două valori face echivalente cele trei procedee din punctul de vedere al randamentului, rămînînd să se opteze pentru cel care este convenabil din punct de vedere tehnologic și economic.

Pentru factorul j — durata procesului $j = 1, 2, \ldots, 6$, se obține:

$$\hat{E}(\xi) = \frac{41880{,}42}{245114{,}1} = 0{,}171, \text{ diferit de } E(\xi) = \frac{1}{6} = 0{,}166$$

Acest aspect confirmă din nou faptul că durata de reacție prezintă influențe semnificative asupra randamentului în produs.

Pentru a se stabili la ce durate randamentul obținut este cel convenabil și de unde efectul măririi timpului de reacție devine minor față de efortul solicitat, cît și costul acestuia, se procedează mai întîi la efectuarea unui calcul de corelație între durate și sistemul integral al experimentului. În situația în care corelația pentru unul dintre procedee va prezenta valori mici ($r \leqslant 0{,}5$), acesta se poate elimina din seria variantelor acceptabile, optime.

Tabelul 5

REZULTATELE TESTULUI PE BAZA MEDIILOR PE DURATE ALE REACȚIEI DE CUATERNIZARE ÎN DIFERITE CONDIȚII TERMODINAMICE, ÎN SISTEM CATALITIC ȘI NECATALITIC

i		Durata reacției						$\sum_{j=1}^{6} Y_i$	$y_{i.}$	$y_{i.}^2$
	j	1	2	3	4	5	6			
Timp experiment medii pe durată	V_1	*45,0	54,4	68,0	80,0	85,4	91,4	424,4	70,7	4998,49
	V_2	72,0	82,0	94,0	95,0	96,5	98,0	537,5	89,58	8024,58
	V_3	60,4	79,0	91,6	95,6	98,0	99,0	523,6	87,27	7615,47
$\sum_{i=1}^{3} Y_j$		177,4	215,4	253,6	270,6	279,9	288,4	$\sum_i \sum_j Y_i = 1485{,}5$	$\sum y_{i.} = 247{,}55$	$\sum y_{i.}^2 = 20638{,}54$
$y_{.j}$		59,13	71,8	84,53	90,2	93,3	96,13	$\sum Y_{.j} = 495{,}09$	82,528	*
$y_{.j}^2$		3496,75	5155,24	7145,88	8136,04	8704,89	9241,62	$\sum y_{.j}^2 = 41880{,}42$	*	*

V_1 = varianta 1, respectiv $P = 1$ at, $T = 80$—120°C, sistem necatalitic
V_2 = varianta 2, respectiv $P = 1$ at, $T = 80$—120°C, sistem catalitic
V_3 = varianta 3, respectiv $P = 4{,}5$ at, $T = 125$—155°C sistem necatalitic.
* valori ale randamentului în produs — sare cuaternară de amoniu

Tabelul 6

ORGANIZAREA CALCULELOR COEFICIENȚILOR DE CORELAȚIE INFORMAȚIONALĂ ȘI SISTEMUL ANALIZAT

	Procedeu			$E_i = \sum_{i=1}^{m} p^2 n_i$	$C'_{is} = p_{ij} \cdot p'_{sj}$	$\sqrt{E_i E_s}$	$R_{ks} = \frac{C'_{ks}}{\sqrt{E_i E_s}}$
	V_1	V_2	V_3				
C_1	0,254	0,406	0,340	0,345	2,039	2,047	0,996
C_2	0,253	0,380	0,367	0,343	2,048	2,050	$\simeq 1,000$
C_3	0,268	0,371	0,361	0,340	2,030	2,032	0,999
C_4	0,296	0,351	0,353	0,335	2,017	2,017	$\simeq 1,000$
C_5	0,305	0,345	0,350	0,334	2,013	2,014	0,999
C_6	0,317	0,340	0,343	0,333	2,007	2,011	0,998
$P_s = \frac{\sum p_{im}}{n}$	0,282	0,366	0,352	—	—	—	—
p_s^2	2,866	4,809	4,469	$E_s = 12,144$	—	—	—

Pentru calculul coeficientului de corelație informațională se stabilesc ponderile valorilor fiecărei variante de lucru, în total valori ale probabilităților ce conduc la matricea următoare:

$$A = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} \cdots p_{1m} \\ p_{21} & p_{22} \cdots p_{2m} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ p_{n1} & p_{n2} \cdots p_{nm} \end{bmatrix} \qquad (16)$$

Condiția evidentă $\sum_{j=1}^{m} p_{ij} = 1$, pentru $1 \leqslant j \leqslant n$.

Se stabilesc probabilitățile sistemului, însumînd pe coloană elementele matricei A:

$$p_{s1} = \frac{p_{11} + p_{21} + \cdots + p_{n1}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{m} p_{i1}}{n} = \frac{p'_{s1}}{n}$$

$$p_{s2} = \frac{p_{12} + p_{22} + \cdots + p_{n2}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{m} p_{i2}}{n} = \frac{p'_{s2}}{n}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$p_{sm} = \frac{p_{1m} + p_{2m} + \cdots + p_{nm}}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{m} p_{im}}{n} = \frac{p'_{sm}}{n}$$

Calculul coeficientului de corelație dintre caracteristici și sistem se efectuează prin:

$$R_{ks} = \frac{\sum_{j=1}^{n} p_{kj} \cdot p_{sj}}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^{n} p_{ij}^2\right)\left(\sum_{j=1}^{n} p_{sj}^2\right)}} = \frac{C'_{k,s}}{\sqrt{E_k \cdot E_s}} \qquad (17)$$

Organizarea calculelor este prezentată în tabelul 6.

Valorile ridicate ale coeficienților de corelație informațională indică faptul că toate duratele de reacție prezintă influențe semnificative. Se efectuează o grupare a rezultatelor pe durate, după cum urmează:

I — valorile de la 4 la 6 ore.

II — valorile de la 8, 10,12 și 14 ore.

Calculînd $\hat{E}(\xi) = \frac{12574,77}{24495,38} = 0,513$, valoare ce diferă de cea teoretică:

$$E(\xi) = \frac{1}{b} = \frac{1}{2} = 0,5,$$

rezultă o diferență netă între cele două clase.

Tabelul 7

MEDIA RANDAMENTULUI PE CLASA DE DURATĂ A PROCESULUI (j) ÎN DIFERITE VARIANTE DE LUCRU (i)

Variante (i)	Clasa de durată (j)		
	I	II	
V_1	49,7	81,20	
V_2	77,0	95,88	
V_3	69,7	96,05	
y_j	196,4	273,13	$\sum = 469,53$
$y_{\cdot j}$	65,47	91,04	$y_{\cdot\cdot} = 78,255$
y_j^2	4285,88	8288,89	$\sum_j = 12574,77$

Din datele prezentate în tabelul 7, cu privire la media randamentului, pe clase de durate, al proce-

sului de cuaternizare a N,N-dietil-N-laurilamidopropilenaminei cu 1,2-dicloretan, în diferiți solvenți, rezultă următoarele:

— media randamentului grupei I, pînă la 6 ore, este de 65,5 față de media grupei II, 91,0, fapt care subliniază avantajul acesteia, dar care reprezintă totuși o variantă neeconomicoasă din punct de vedere energetic: din grupa I, singura subvariantă optimă o reprezintă cuaternizarea în alcool izopropilic, solvent care favorizează solvatarea stării de tranziție și care astfel, mărește viteza de reacție, conducînd la randamente bune (80—85%), la timpi ce se încadrează în clasa I;

— din analiza variantelor, varianta 1 se poate elimina chiar în clasa II, întucît duce la randamente net inferioare celorlalte variante propuse;

— varianta 3 presupune un regim energointensiv (presiune $P = 4{,}5-5$ at, $T = 125-155$°C) față de varianta 2 ($P = 1$ at, $T = 80-120$°C și catalizator puternic bazic ieftin) și, la aceeași durată se obțin valori apropiate ale randamentelor, fapt care subliniază avantajul net al variantei 2 (tabelele 5, 7);

— soluția optimă a problemei o reprezintă varianta 2 condusă în solvent — alcool izopropilic, la un timp mediu de reacție de 6 ore.

Concluzii

Pe baza unor date experimentale, utilizînd metodologia planificării experimentului, s-a stabilit varianta optimă pentru conducerea procesului de cuaternizare a N, N-dietil-N-laurilamidopropilenaminei cu 1,2-dicloretan, astfel încît să se obțină un randament maxim în sare cuaternară de amoniu la timpi de reacție reduși, în condiții economice din punct de vedere energetic. Pe baza acestor date se poate întocmi procesul tehnologic de sinteză a sărurilor cuaternare de alchilamidoalchilen amoniu.

Bibliografie

1. DRIMUȘ, I., CREȚU, S., Brevet R.S.R., nr. 70925, 1977.
2. CREȚU, S., DRIMUȘ, I., Studiul reacției de cuaternizare a compușilor de tip alchilamidoalchilenamine cu dihalogenalcani, Comunicare la Congresul național de chimie, 1978.
3. ONICESCU, O., ȘTEFĂNESCU, V., Elemente de statistică informațională cu aplicații, Ed. tehnică, București, 1979.
4. VĂDUVA, I., Analiza dispersională, Ed. tehnică, București, 1970.
5. ISAIC, AL. MANIU., VODĂ, G., Metrologia aplicată, 1, 1978, p. 32—38
6. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentării cu aplicații în tehnologia chimică, Ed. științifică și enciclopedică, 1976.
7. GLÜCK, A., Metode matematice în industria chimică, elemente de optimizare. Ed. tehnică, București, 1971.

Intrat în redacție 10.IX.1980

* * *

Beilstein 100

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie își sărbătorește în acest an, centenarul apariției primei sale ediții între anii 1881 — 1893, sub forma a două volume însumînd 2 200 de pagini și descriind circa 15 000 de compuși organici cunoscuți pînă la acea dată. Lucrarea de o deosebită importanță pentru multe generații de chimiști, a fost realizată de Friedrich Konrad Beilstein al cărui nume îl poartă.

Născut în Rusia la Petrograd (1838) din părinți germani, Beilstein și-a făcut studiile în Germania la Heidelberg, München și a lucrat la Göttingen cu Wöhler. În 1866 preia catedra lui Mendeleev la Institutul Tehnologic Imperial din Petrograd și aici începe să lucreze la manualul său de chimie organică. Această sarcină îi ocupă complet ultimii 40 de ani din viață pînă la moartea sa în 1906.

Datorită succesului rapid înregistrat de prima ediție a manualului, Beilstein editează între 1885—1889, a doua ediție formată din trei volume și conținînd 4 080 de pagini. Între 1892 și 1906 apare a treia ediție împreună cu o serie de suplimente și un index complet. Cele opt volume ale lucrării conțineau absolut toți compușii organici cunoscuți, pe circa 11 000 de pagini. Înainte de a începe editarea celei de a treia ediții, Beilstein și-a dat seama că o asemenea lucrare nu mai poate fi realizată de o singură persoană și de aceea transferă editarea în continuare a lucrării, Societății de chimie germană, care începe publicarea celei de a patra ediții în 1918 sub conducerea lui P. Jacobson și B. Prager. Din 1933 editarea manualului revine lui F. Richter, urmat de Hans-G. Boit care a fost editorul și directorul Institutului Beilstein din Frankfurt/Main din 1961 pînă în 1978. Din 1978 directorul institutului este Reiner Luckenbach. În 1951 a fost creat *Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie* care își desfășoară activitatea în Carl-Bosch-Haus din Frankfurt/Main (R.F.G.).

D. MARCHIDAN

VASILE GOȘA
ROBERT H. SCHUSTER
NICULAE I. IONESCU
DUMITRU OANCEA
DOMNINA POPESCU

Combustia explozivă a amestecurilor vinil—acetilenă—oxigen

C.Z. 574.314.2: 541.126

Parametrii specifici pentru combustia explozivă a amestecurilor vinilacetilenă/oxigen au fost determinați în funcție de compoziția și presiunea amestecului.

Several parameters characterizing the damage effects of the explosive combustion of vinylacetylene in oxygen have been determined as a function of the pressure and the composition of the gaseous mixture.

Определялись специфические параметры взрывного сгорания смесей винилацетилена с кислородом в зависимости от состава и давления в смеси.

În ultimii ani s-a manifestat un larg interes pentru studiul comportării explozive a derivaților acetilenei în amestec cu aerul. Aceste hidrocarburi nesaturate intervin ca produse secundare atît în procesul de obținere a acetilenei, cît și în cele ce utilizează acetilena. Între aceste produse se găsește și vinilacetilena.

Într-o serie de lucrări anterioare s-au prezentat rezultatele determinării unor caracteristici specifice ale exploziei amestecurilor vinilacetilenă—aer [1—3]. Combustia explozivă a vinilacetilenei în aer este însă influențată de prezența în sistem a azotului, cunoscut ca un diluant inert care modifică semnificativ caracteristicile comportării unui amestec gazos exploziv [4]. Ca atare a fost necesară urmărirea comportării explozive a sistemului vinilacetilenă-oxigen, rezultatele acestei cercetări fiind prezentate în continuare.

Partea experimentală

Combustia explozivă a vinilacetilenei în oxigen a fost caracterizată prin următorii parametri, care prezintă interes pentru capacitatea de a preveni explozia unui amestec gazos și de a proteja o instalație contra efectelor unei explozii:

a — limita inferioară de explozie, respectiv cea mai mică concentrație a vinilacetilenei pentru care amestecul vinilacetilenă—oxigen mai explodează, la o presiune dată;

b — presiunea minimă de explozie, respectiv cea mai mică presiune la care amestecul vinilacetilenă—oxigen, de concentrație dată, mai poate exploda;

c — energia critică de inițiere a exploziei, respectiv energia minimă care trebuie furnizată amestecului gazos exploziv, pentru ca acesta să explodeze în condiții determinate de presiune și concentrație;

d — creșterea de presiune care are loc în cursul unei explozii.

Determinările au fost efectuate cu instalația experimentală și conform modului de lucru descris anterior [1]. Inițierea exploziei a fost făcută cu un filament metalic încălzit: s-au utilizat atît un filament de Ni—Cr ($r = 130\ \Omega/m$; $\varnothing = 0{,}1$ mm și $l = 200$ mm), cît și un filament de Pt ($\varnothing = 0{,}1$ mm și $l = 50$ mm) realizate astfel încît să aibă o aceeași rezistență inițială.

Vinilacetilena, preparată de Centrul de chimie organică—București, a avut puritatea 95,8% (2,1% clorură de vinil; 1,2% argon; 0,3% acetilenă și 0,6% butadienă); în această lucrare, acest gaz a fost considerat vinilacetilenă (VAc). Oxigenul, de puritate tehnică, a fost uscat, înainte de a fi introdus în amestec, printr-un tren de uscare compus din acid sulfuric, KOH (granule), P_2O_5 pe vată de sticlă și site moleculare 4 Å.

Rezultate și discuții

Combustia explozivă a vinilacetilenei în oxigen inițiată cu filament încălzit din Ni—Cr, a fost urmărită în intervalul de concentrații 0—20% vol. VAc; în cazul inițierii exploziei cu filament încălzit din Pt acest interval a fost extins pînă la 50% vol. VAc. Experiențele s-au efectuat la presiuni inițiale subatmosferice și la temperatura ambiantă.

Curba de variație a presiunilor minime de explozie în funcție de concentrația VAc în oxigen este redată în figura 1.

Criteriul de discernere al unei explozii l-a constituit apariția unei flăcări care s-a propagat în toată celula.

Pentru concentrațiile mici de VAc (sub 2% vol.), curbele „*1*" și „*2*" au o alură ascendentă rapid care

Fiz. VASILE GOȘA, chim. ROBERT H. SCHUSTER, dr. chim. NICOLAE I. IONESCU, chim. DOMNINA POPESCU, ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică.
Dr. chim. DUMITRU OANCEA, Institutul politehnic—București. Facultatea de tehnologie chimică.

permite stabilirea valorii de 1,5% vol. VAc ca limită inferioară de explozie a vinilacetilenei în oxigen pentru presiunea atmosferică. Acest rezultat este în concordanță cu datele de literatură: 1,5 vol. VAc în O_2 [5—7]. Se remarcă totodată că limita inferioară de explozie în VAc în O_2 este foarte apropiată de limita inferioară de explozie a VAc în aer: 1,6 vol. [1, 2], ceea ce indică faptul că prezența în sistem a unui diluant inert influențează puțin această limită. Pentru intervalul de concentrații studiat, indiferent de natura filamentului utilizat ca sursă de inițiere a exploziei, curba presiunilor minime de explozie nu denotă apropierea de valoarea limitei superioare de explozie a VAc în oxigen.

Domeniul de combustie explozivă a VAc în oxigen are un aspect bilobar, așa cum indică curba „*1*" din figura 1, limita între cei doi lobi corespunzînd unei concentrații de circa 1,2 ori concentrația stoichiometrică a VAc în O_2.

În primul lob cea mai scăzută valoare a presiunii minime de explozie (16 mmHg) se obține pentru un conținut în VAc de 0,9 ori concentrația stoichiometrică a VAc în oxigen; pentru primul lob flacăra are o culoare caracteristic albastră. În cel de-al doilea lob presiunile minime de explozie se mențin la valori scăzute și variază lent odată cu creșterea conținutului în VAc; pentru amestecurile cu concentrații pînă la 40% vol. VAc culoarea flăcării trece de la albastru spre galben odată cu creșterea conținutului în hidrocarbură, iar pentru concentrațiile mai mari de 40% vol. VAc flacăra are culoarea galben intens și se propagă numai ascendent în celulă. Amestecurile cu un conținut în VAc mai mic decît al amestecului stoichiometric se caracterizează prin faptul că presiunea finală din celulă (măsurată după explozie și restabilirea echilibrului termic) este mai scăzută decît presiunea inițială; această scădere de presiune în urma exploziei, corelată cu culoarea albastră a flăcării, ar putea justifica mecanismul peroxidic de inițiere a reacției explozive propus de I k e g a m i [8].

Energia critică de inițiere a exploziei a fost calcu-

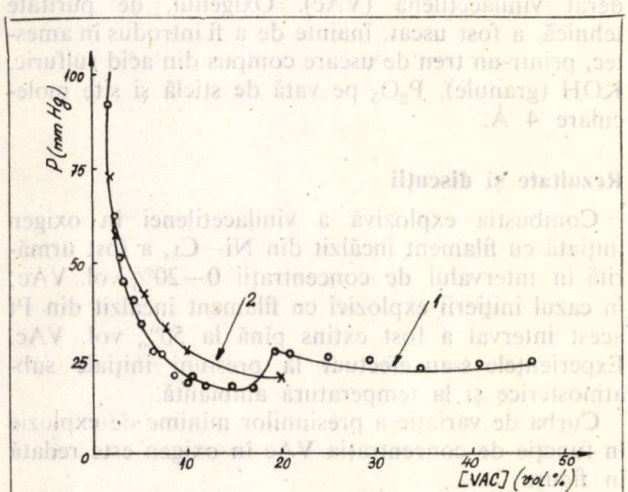


Fig. 1. Variația presiunilor minime de explozie în funcție de concentrația amestecului vinilacetilenă—oxigen:
1 — inițierea exploziei cu filament încălzit din Pt.; *2* — inițierea exploziei cu filament încălzit din Ni—Cr.

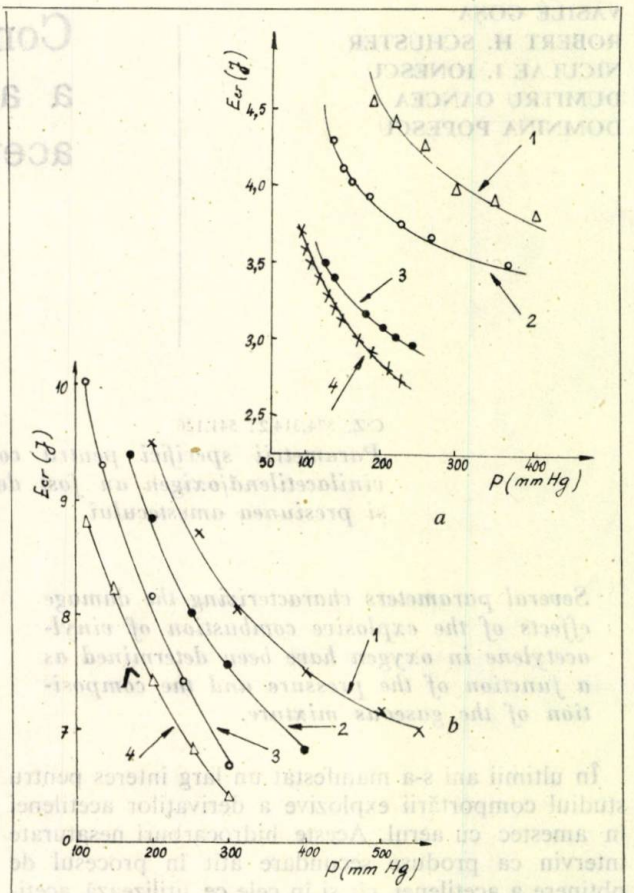


Fig. 2. Variația energiei critice de inițiere a exploziei în funcție de presiunea inițială din celulă:
a — inițierea exploziei cu filament din Pt: *1* — 3,1%; *2* — 5,2%; *3* — 10,6%; *4* — 17,0% vol. VAc.
b — inițierea exploziei cu filament din Ni—Cr: *1* — 2,9%; *2* — 5,2%; *3* — 10,1%; *4* — 20,0% vol. VAc.

lată din caracteristicile electrice ale filamentului încălzit și din timpul de încălzire a filamentului măsurat experimental [1]. Trebuie menționat că energia astfel calculată reprezintă o energie critică de inițiere, aparentă, căci nu se iau în considerare următoarele elemente:

a) pierderea de energie datorită atît încălzirii filamentului, cît și conducției termice în suporții filamentului;

b) modificarea rezistenței inițiale a filamentului în cursul încălzirii lui. La filamentul de Ni—Cr această variație este relativ mică, dar pentru filamentul de Pt ea este semnificativă.

Variația energiei critice de inițiere cu presiunea inițială din celulă este reprezentată în figurile 2a și 2b, pentru inițierea cu filament de Pt respectiv de Ni—Cr.

Energia critică de inițiere crește rapid odată cu scăderea presiunii inițiale, alura curbelor din figura 2 indicînd faptul că dependența energiei critice de presiune se accentuează odată cu apropierea de valoarea presiunii minime de explozie.

Pentru o aceeași presiune inițială în celulă, energia critică de inițiere este cu atît mai mică cu cît concentrația VAc în oxigen este mai mare, indiferent de natura sursei de inițiere a exploziei.

Energia critică de inițiere depinde sensibil de condițiile experimentale (de exemplu de natura și geo-

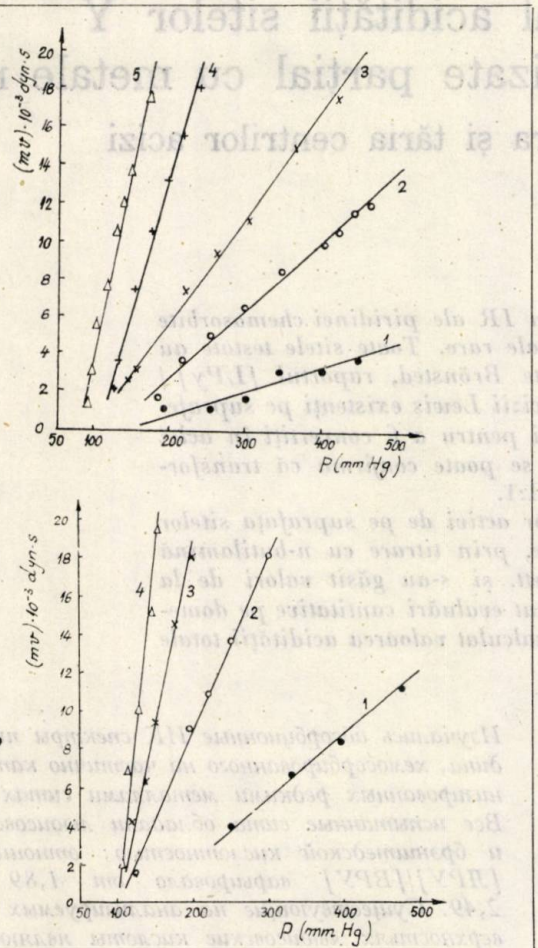


Fig. 3. Variaţia impulsului imprimat discului de închidere a celulei în funcţie de presiunea iniţială din celulă:

a — iniţierea exploziei cu filament din Pt: *1* — 2,0%; *2* — 3,1%; *3* — 5,2%; *4* — 10,6%; *5* — 17,0% vol. VAc..
b — iniţierea exploziei cu filament din Ni—Cr: *1* — 2,9%; 2 — 5,2%; *3* — 10,1%; *4* — 20,0% vol. VAc.

metria filamentului utilizat pentru iniţierea exploziei) [9], ceea ce explică diferenţa între valorile absolute ale energiei pentru filamentele de Pt şi Ni—Cr. Relevant este însă faptul că, în condiţiile folosirii unei aceleiaşi celule de explozie şi a unui acelaşi filament pentru iniţierea exploziei, la sistemul VAc—oxigen s-au obţinut cele mai joase valori ale energiei critice de iniţiere comparativ cu amestecurile VAc—aer [1—3] sau VAc—O_2—N_2 [10], indiferent de natura filamentului folosit la iniţierea exploziei. Acest rezultat este efectul prezenţei azotului, care absoarbe o parte din energia furnizată de filament şi totodată măreşte pierderile calorice din sistem.

Creşterea de presiune din celulă în cursul exploziei a fost caracterizată prin impulsul imprimat discului de închidere a celulei.

Impulsul imprimat discului de închidere a celulei depinde liniar de presiunea iniţială, pentru o compoziţie dată a amestecului, aşa cum se vede în figurile 3 a şi 3 b în care sînt redate rezultatele obţinute la cîteva din amestecurile studiate la iniţierea exploziei cu filament din Pt, respectiv din Ni—Cr.

Întrucît experienţele efectuate la presiuni iniţiale ridicate, în apropierea presiunii atmosferice, au dus

Tabelul 1

PANTA DREPTELOR IMPULS—PRESIUNE, $\frac{d(mv)}{dp}$, PENTRU SISTEMUL VINILACETILENĂ—OXIGEN

Iniţierea exploziei cu filament din Pt		Iniţierea exploziei cu filament din Ni-Cr	
concentraţia VAc, % vol.	$\frac{d(mv)}{dp}$	concentraţia VAc, % vol.	$\frac{d(mv)}{dp}$
2,0	12,7	—	—
3,1	37,2	2,9	27,5
5,2	57,5	5,2	100,0
10,6	150,5	10,1	201,7
17,0	209,3	20,0	311,7

la explozii cu caracter detonant care au provocat distrugerea sistematică a celulei fără ca impulsul imprimat discului de închidere să capete valori semnificative s-au limitat presiunile iniţiale la valori sub 300 mmHg, uneori chiar sub 200 mm Hg.

Datele prezentate în figurile 3 a şi 3 b indică de asemenea o puternică dependenţă a impulsului de compoziţia amestecului. Parametrul cel mai sensibil la conţinutul în VAc şi care oferă date interesante în compararea creşterilor de presiune în timpul exploziei pentru diferite amestecuri este panta dreptelor impuls—presiune iniţială. Panta dreptelor impuls—presiune depinde puternic de conţinutul în vinilacetilenă al amestecului. Indiferent de natura filamentului utilizat pentru iniţierea exploziei, pentru amestecurile corespunzătoare primului lob al domeniului de explozie al VAc în oxigen (figura 1, curba „*1*"), valorile pantei cresc rapid odată cu creşterea concentraţiei de VAc aşa cum rezultă din tabelul 1.

Corelarea datelor privind sensul de variaţie al pantei dreptelor impuls—presiune iniţială cu datele privind valorile mari ale impulsului, pentru presiuni iniţiale scăzute, constituie o indicaţie asupra creşterilor mari de presiune şi vitezelor mari de propagare a exploziei în amestecurile VAc-oxigen a căror concentraţie este situată în jurul concentraţiei stoichiometrice.

Concluzii

Determinările privind combustia explozivă a amestecurilor vinilacetilenă—oxigen au dus la obţinerea unor valori ale parametrilor caracteristici care dovedesc periculozitatea fenomenului exploziv în acest sistem.

Bibliografie

1. SCHUSTER, R. H., IONESCU, N. I., POPESCU, D. şi OANCEA, D., Rev. Roumaine Chim., **24**, 1979, p. 531.
2. IONESCU, N. I. şi POPESCU, D., Comunicare prezentată la a VIII-a Consfătuire de lucru a specialiştilor în protecţia muncii şi toxicologie din M.I.Ch. „PROTOXCHIM'80", Piatra Neamţ, 11—14 martie, 1980.
3. SCHUSTER, R. H., IONESCU, N. I., OANCEA, D., POPESCU, D. şi GOŞA, V., Rev. Roumaine Chim. (sub tipar).
4. JOST, W., Explosion and Combustion Processes in Gasses, ediţia 1, Mc. Graw-Hill, New York, 1946.
5. ANDREEVA, N., KURSEVA, L. şi MOSCOVICI, F., Dokl. Vses. Konf. Him. Aţetilena 4-th, **3**, 1973, p. 385.
6. KITAGAWA, T., KITAGAWA, C., şi NISHIMURA, T., Kogyo Kagaku Zasshi, **67**, nr. 10, 1974, p. 1570.
7. MUSII, R. şi MOSCOVICI, F., J. Vses. Him. Obşcestv., **12**, nr. 3, 1970, p. 318.
8. IKEGAMI, T., Rev. Phys. Chem. Japan, 33, nr. **2**, 1963, p. 65.
9. LEWIS, B. şi VON ELBE, G., Combustion, Flames and Explosion of Gases, ediţia 2, Acad. Press., New York, 1961, V.
10. POPESCU, D. şi SCHUSTER, R. H., Comunicare prezentată la a VIII-a Consfătuire de lucru a specialiştilor în protecţia muncii şi toxicologie din M.I.Ch. „PROTOXCHIM'80", Piatra Neamţ, 11—14 martie, 1980

Intrat în redacţie 16.VI.1980

* * *

IOANA ILEANA PANOVICI
LILIANA COSTACHE
CORNELIU MANOLIU

Studiul acidității sitelor Y cationizate parțial cu metale rare

I. Natura și tăria centrilor acizi

C.Z. 547.821 : 543.422.4

S-au studiat spectrele de absorbție în IR ale piridinei chemosorbite pe site Y cationizate parțial cu metale rare. Toate sitele testate au prezentat aciditate Lewis și aciditate Brönsted, raportul [LPy] / [BPy] variind între 1,89 și 2,49. Acizii Lewis existenți pe suprafețele analizate sînt destul de puternici pentru a fi convertiți în acizi Brönsted prin adiția apei, dar nu se poate confirma că transformarea ar avea loc în proporție de 1:1.

S-a determinat tăria acidă a centrilor activi de pe suprafața sitelor Y cationizate parțial cu metale rare, prin titrare cu n-butilamină în prezența unor indicatori Hammett, și s-au găsit valori de la $H_0 \leqslant +6,8$ la $H_0 \leqslant -5,6$. S-au făcut evaluări cantitative pe domeniile respective de tărie acidă și s-a calculat valoarea acidității totale pentru fiecare sită analizată.

The infrared spectra of pyridine chemisorbed on Y molecular sieves, partly cationized with rare metals have been studied. All the tested molecular sieves had Lewis and Brönsted acidity, [LPy] / [BPy ratio] is varying between 1.89 and 2.49. The Lewis acids present on the surfaces are strong enough to be converted into Brönsted acids by water addition, but we cannot confirm that the transformation is 1:1.

The acid strength of the active sites is determined by titration with n-butylamine in the presence of Hammett indicators and there were obtained values between $H_0 \leqslant +6,8$ to $H_0 \leqslant -5,6$. There were made quantitative evaluations on each range of the acid strength and it was calculated the value of the total acidity for each analyzed molecular sieve.

Изучались абсорбционные ИК спектры пиридина, хемосорбированного на частично катионизированных редкими металлами ситах У. Все испытанные сита обладали льюисовской и брэнштедской кислотностью; отношение [ЛРУ]/[ВРУ] варьировало от 1,89 до 2,49. Существующие на анализируемых поверхностьях льюисовские кислоты являются достаточно сильными для того, чтобы при присоединении виды превращались в бренштедские кислоты, но нельзя установить если такое превращение происходит в соотношении 1:1. Была определена кислотная сила активных центров с поверхности частично катионизированных редкими металлами сит У титрованием и — бутиламином в присутствии индикаторов Гаммета. Найдено, что H_0 колеблется от $\leqslant +6,8$ до $H_0 \leqslant -5,6$. Была сделана количественная оценка для соответственной области кислотной силы и расчитывалось значение общей кислотности для каждого анализируемого сита.

Amestecurile de oxizi, în special cele bazate pe silicoalumină, sînt frecvent folosite drept catalizatori în diverse reacții chimice. Activitatea lor catalitică a fost corelată cu aciditatea suprafețelor lor, ceea ce a condus la cercetarea amănunțită a centrilor acizi existenți.

Walling [1] a dispersat silicoalumină pudră în izooctan și a măsurat aciditatea de pe suprafața ei cu ajutorul unor indicatori organici avînd $pk = 0,4-3,3$. Considerînd tăria acidă a suprafeței ca „abilitatea de a schimba o bază neutră adsorbită în acidul ei conjugat" și comparînd valorile obținute cu altele obținute pe diverse suprafețe solide examinate prin aceeași tehnică, s-a stabilit că suprafețele silicoaluminelor folosite drept catalizatori la temperaturi de 400—500°C au centrii activi acizi puternici.

Următoarea etapă a fost aceea de a stabili natura centrilor acizi existenți pe suprafața catalizatorilor acizi solizi. Mapes și Eischens [2] au realizat spectrele de absorbție în IR ale amoniacului chemosorbit pe silicoalumine și au găsit benzi de absorbție caracteristice atît pentru NH_3, cît și pentru NH_4^+. Trambouse și alții [3] arată că la temperaturi de 400—500°C, cei mai mulți centri acizi ai gelurilor de silicoalumină sînt de tip Lewis.

Determinări cantitative ale centrilor acizi de pe suprafața amestecurilor de oxizi solizi s-au realizat prin titrare cu *n*-butilamină în prezența indicatorului *p*-dimetilaminoazobenzen în mediu neapos [4], prin

Dr. chim. IOANA ILEANA PANOVICI și dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării Ploiești.
Chim. LILIANA COSTACHE — Institutul de petrol și gaze — Ploiești

adsorbția chinolinei la temperaturi înalte [5], prin măsurători calorimetrice și prin adsorbție-desorbție de piridină și trimetilamină [6], prin spectrofotometria de absorbție în IR la adsorbția piridinei [7] sau a acetatului de etil [8], prin titrarea potențiometrică a unui acid solid cu o soluție de etoxid de sodiu, în mediu de picolină anhidră [9], prin schimb bazic — titrare cu acetat de amoniu [10] etc.

Sitele Y cationizate cu ioni ai metalelor rare, în special La^{3+} și Ce^{3+} au fost studiate mai mult din punctul de vedere al activității lor catalitice și mai puțin al naturii lor, tăriei și cantităților din centrii acizi solizi existenți pe suprafețele lor. Ukihashi [11] a măsurat prin metoda titrării lui Benesi aciditatea unui LaY zeolit și a găsit o cantitate mică de acid cu tăria pînă la $H_0 = -8{,}2$. Beaumont [12] a calculat valoarea acidității prin titrare cu *n*-butilamină în benzen, cu ajutorul indicatorilor Hammett, pentru o serie de LaHY zeoliți. Hattori și Shiba [13] au caracterizat centrii activi de pe suprafața unor zeoliți LaX și CeX prin studiul în IR al piridinei și apei chemosorbite.

În această lucrare se face o caracterizare cît mai completă a suprafețelor unor site Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare.

Natura centrilor activi acizi va fi determinată din spectrele de absorbție în IR ale suprafețelor după chemosorbția piridinei. Diferențierea între centri acizi Lewis și centri acizi Brönsted este posibilă, deoarece piridina legată coordinativ prin interacția cu acizi Lewis (LPy) este caracterizată printr-o bandă de absorbție la 1450 cm^{-1} în timp ce ionul piridiniu format prin adsorbția piridinei pe acid Brönsted (BPy) este caracterizat printr-o bandă de absorbție la 1540 cm^{-1}.

Tăria centrilor acizi de pe suprafețele studiate va fi aflată prin titrare cu *n*-butilamină în mediu de benzen, în prezența unor indicatori Hammett. Probele fiind colorate, s-a folosit pentru observarea punctului de echivalență un acid solid alb și anume silicoalumină. S-a făcut corecția pentru cantitatea de *n*-butilamină folosită la neutralizarea silicoaluminei.

Sitele Y cationizate analizate în acest studiu au fost obținute dintr-o sită NaY în care a fost înlocuit sodiul în proporții diferite, cu amestec de ioni ai metalelor rare.

Partea experimentală

I. *Determinarea naturii centrilor acizi*

a) Aparatura: Spectrele de absorbție în IR au fost obținute pe un spectrofotometru de absorbție UR-10 C. Zeiss Jena cu dublu fascicul, folosindu-se domeniul de înregistrare 1300—1800 cm^{-1}.

Celula de testare în IR este redată în figura 1. Cuptorul celulei este confecționat din pyrex, partea superioară este metalică și prevăzută cu ferestre de clorură de sodiu. Celula poate fi atașată la un sistem de vid avansat astfel încît să se obțină în interiorul ei o presiune de 10^{-5}—10^{-6} mm Hg.

Pentru tratament termic s-a folosit un cuptor de calcinare pentru un creuzet, a cărei temperatură s-a reglat cu un autotransformator, folosindu-se pentru controlul temperaturii termocuplul Pt — Pt Rh din interiorul celulei. Temperatura poate fi ridicată pînă la 500°C, precizia citirilor fiind de ±20°C.

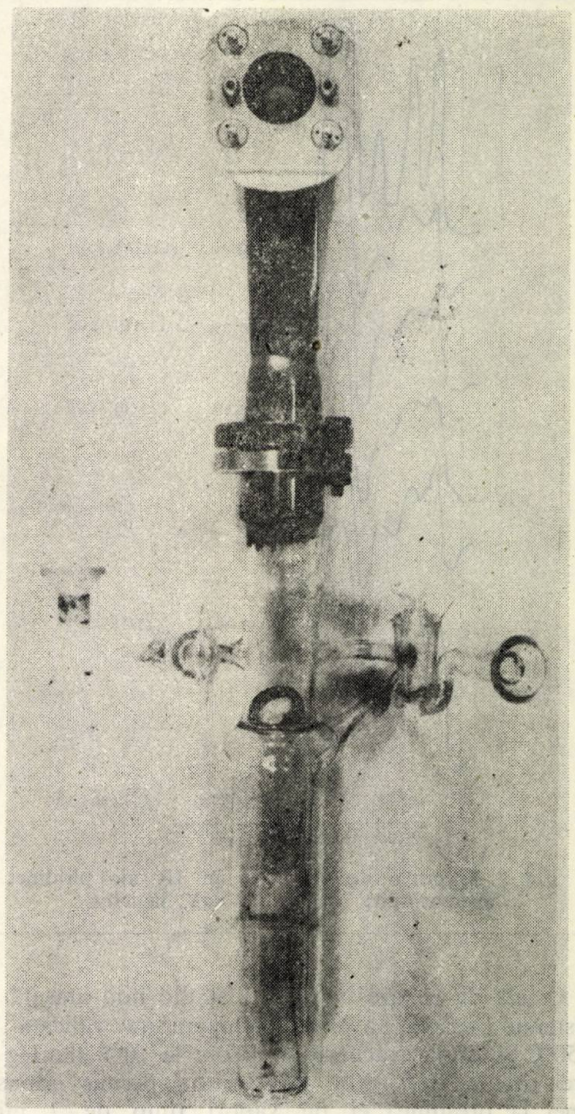


Fig. 1. Celula de testare în IR.

b) Tehnica de lucru. Probele au fost pastilate în discuri subțiri prin comprimarea a 0,07 g sită într-o presă la 150 kf/cm^2. Discul de probă a fost apoi plasat în cuptorul de pyrex al celulei IR și după asamblarea celulei, aceasta a fost atașată la sistemul de vid avansat, prin intermediul unor șlifuri sferice unse cu Apiezon L Grease. Temperatura a fost ridicată la 125°C, timp în care s-a menținut presiunea la 10^{-2} mm Hg. După două ore, vidul a fost mărit la 10^{-5}—10^{-6} mm Hg și proba a fost menținută în aceste condiții timp de trei ore. S-a permis adiția piridinei la presiunea ei de vapori, timp de 5 min. Sistemul a fost apoi evacuat două ore la 10^{-2} mm Hg și încă trei ore la 10^{-5}—10^{-6} mm Hg. S-a răcit proba la temperatura camerei sub vid avansat, după care s-a înregistrat spectrul ei de absorbție în IR.

Celula de testare în IR a fost atașată din nou la sistemul de vid avansat, temperatura ridicată la 450°C și s-au repetat operațiile anterioare. Spectrul de absorbție s-a înregistrat tot la temperatura camerei.

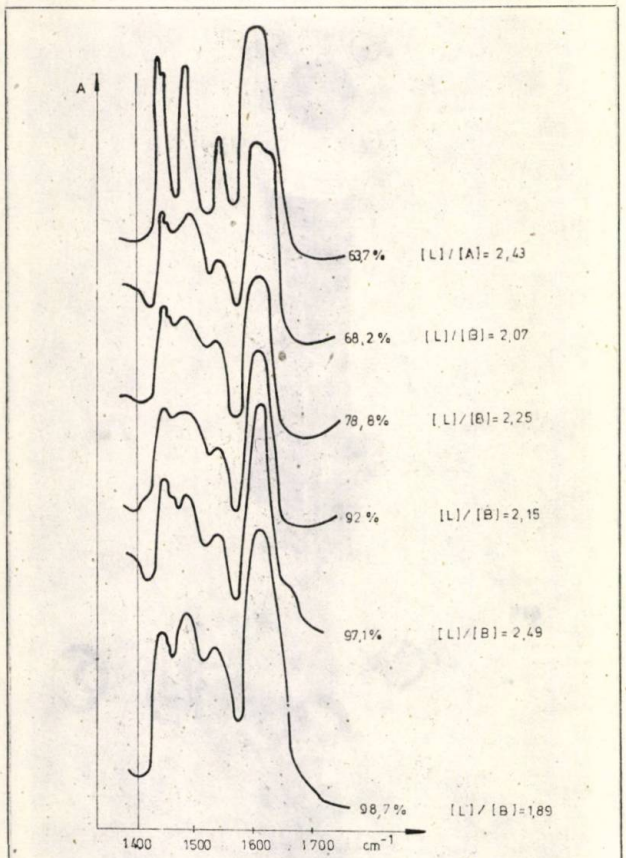


Fig. 2. Spectrele de absorbție în IR ale piridinei chemosorbite pe site MRNaY, la 450°C.

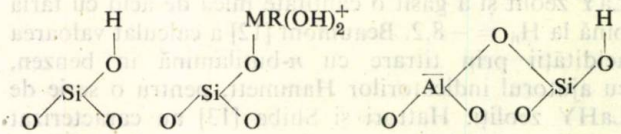
Celula de testare în IR a fost din nou atașată la sistemul de vid avansat, temperatura ridicată la 450°C și după evacuare două ore la 10^{-2} mmHg și trei ore la $10^{-5}-10^{-6}$ mmHg, s-a permis admisia apei la presiunea ei de vapori timp de 2 min. Sistemul a fost apoi evacuat două ore la 10^{-2} mmHg și trei ore la $10^{-5}-10^{-6}$ mmHg, după care s-a lăsat tot sistemul să se răcească la temperatura camerei și s-a înregistrat spectrul de absorbție în IR.

Rezultate și discuții

Spectrele de absorbție ale piridinei chemosorbite pe unele suprafețe studiate sînt redate în figura 2, indicîndu-se gradul de substituire a sodiului (%).

Primul aspect care se observă din spectrele prezentate este acela că pe suprafața sitei MRNaY este prezentă atît aciditatea Lewis cît și aciditatea Brönsted, prima evidențiată de benzile de absorbție 1445 cm^{-1} și 1455 cm^{-1}, a doua prin banda de absorbție 1550 cm^{-1}. Prezența celor două benzi de absorbție caracteristice acidității Lewis indică centri acizi Lewis de diferite tării acide. În plus, s-a observat că banda de absorbție 1445 cm^{-1} scade foarte mult în intensitate odată cu mărirea temperaturii, dar nu dispare chiar la mărirea timpului de evacuare a piridinei. În concluzie, banda de absorbție 1455 cm^{-1} indică prezența unei specii de centri acizi Lewis mai puternică decît specia de centri acizi Lewis evidențiați de banda de absorbție 1445 cm^{-1}.

La creșterea temperaturii de lucru se observă că benzile de absorbție din întreg spectru sînt mult mai bine evidențiate (fig. 3). În plus, banda de absorbție 1455 cm^{-1} a crescut în intensitate în timp ce banda de absorbție 1550 cm^{-1} s-a redus puțin în intensitate. Este o modificare normală, deoarece la 450°C deshidratarea se apropie de sfîrșit și deci aciditatea Brönsted începe să scadă și în același timp aciditatea Lewis începe să crească. Intensitatea destul de mare a benzii de absorbție 1550 cm^{-1} indică totuși o concentrație crescută de centri acizi Brönsted și structura sitelor Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare s-ar putea schița astfel [14]:



O asemenea schemă presupune că legăturile Si—O—Al de pe suprafața sitelor sînt rupte și că majoritatea ionilor de siliciu se comportă ca centri acizi Brönsted, simultan cu existența ionilor de metal rar în stare hidratată. Acești ioni hidratați ar descompune moleculele de apă în oxidrili fixați pe cation și protoni care s-ar deplasa pe suprafața solidului, după o presupusă schemă:

$$MR(OH_2)_2^{3+} \rightleftharpoons MR(OH)_2^{+} + 2H^{+}$$

Din studiile în IR cuplate cu cele efectuate prin difracția razelor X, s-au determinat în cazul sitelor LaNaY pozițiile acestor doi ioni în carcasa cristalină [15] și s-a putut afirma că coordinarea ionilor La^{3+} și Na^{+} hidratați face imposibilă manifestarea acidității protonice la aluminiu sau siliciu și că această

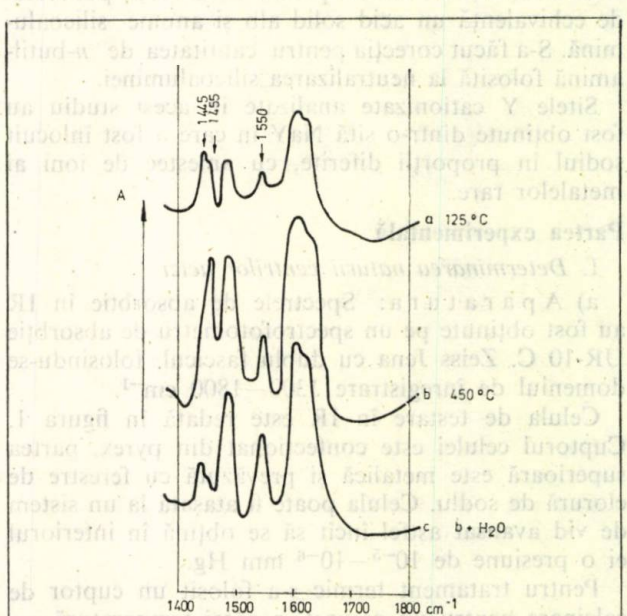


Fig. 3. Spectrele de absorbție în IR ale piridinei chemosorbite pe sită MRNaY:
a — după evacuarea piridinei la 125°C 3 ore; *b* — după evacuarea piridinei la 450°C 3 ore; *c*—*b* + H_2O și evacuată la 450°C 3 ore.

aciditate Brönsted s-ar datora în exclusivitate apei adsorbite pe cation.

Pentru o evaluare oarecum cantitativă a celor arătate anterior, s-a calculat pentru fiecare probă studiată raportul dintre aciditatea Lewis şi aciditatea Brönsted, utilizînd următoarea ecuaţie [16, 17]:

$$\frac{[LPy]}{[BPy]} = \frac{6 \times c \times A_{1455}}{A_{1490} - c \times A_{1455}} \quad (1)$$

în care:

$$\varepsilon^{B}_{1490}/\varepsilon^{L}_{1490} = 6$$

$$\varepsilon^{L}_{1490}/\varepsilon_{1455} = c = 0{,}25$$

După cum se observă în figura 2, probele analizate au valoarea acestui raport cuprinsă între 1,89 şi 2,49, ceea ce arată într-adevăr un număr mare de centri acizi Brönsted, adică la fiecare circa 2 molecule piridină chemosorbită, una este pe o specie protonată.

Introducerea unei cantităţi de apă a condus la scăderea intensităţilor la benzile de absorbţie 1445 şi 1455 cm^{-1} şi la o creştere a intensităţii benzii de absorbţie 1540 cm^{-1} (fig. 3). Aceste modificări arată că centrii acizi Lewis existenţi pe suprafaţa sitelor MRNaY sînt destul de puternici pentru a fi convertiţi în acizi Brönsted prin adiţia apei. Nu se poate însă afirma că transformarea ar avea loc în proporţie de 1:1.

II. *Determinarea tăriei acide a centrilor activi*

a) Indicatorii Hammett

S-au preparat soluţii 0,1% în benzen din indicatorii prezentaţi în tabelul 1.

Tabelul 1

INDICATORII HAMMETT FOLOSIŢI

Indicatorul	Culoarea		pk_a
	forma bazică	forma acidă	
Roşu neutral — Lachema	galben	roşu	+6,8
Roşu de metil — E. Merck	galben	roşu	+4,8
4-dimetilaminoazobenzen— E. Merck	galben	roşu	+3,3
Cristal violet—E. Merck	bleu	galben	+0,8
Benzalacetofenona-Serva	incolor	galben	−5,6
Antrachinonă—Chemapol	incolor	galben	−8,2

b) Titrantul

S-a preparat gravimetric o soluţie de *n*-butilamină (Fluka-puriss) de concentraţie 0,1 M în benzen.

c) Măsurarea tăriei acide

Se cîntăresc în 6 baloane cotate de 50 cm^3 cîte 0,05 g probă de analizat şi 0,20 g silicoalumină de referinţă, cu o precizie de ±0,0002 g. În alte 7 baloane cotate de 25 cm^3 se cîntăresc cîte 0,20 g silicoalumină de referinţă cu o precizie de ±0,0002 g. Se usucă toate probele la 115°C timp de 6 ore şi se lasă apoi să se răcească într-un exicator. Se adaugă în fiecare balon cîte 10 cm^3 benzen uscat pe sulfat de sodiu anhidru, apoi cîte un indicator în fiecare set de probe: 4 picături pentru benzalacetofenonă şi antrachinonă şi cîte o picătură pentru ceilalţi. Din culorile obţinute se observă dacă suprafaţa solidă studiată este acidă sau bazică în fiecare domeniu de tărie acidă H_0.

Se titrează apoi *n*-butilamină 0,1M în benzen pînă cînd se atinge punctul de echivalenţă, adică indicatorul fixat pe solidul respectiv revine la culoarea sa bazică. Din valorile obţinute pentru sistemul probă-silicoalumină de referinţă se scad valorile consumate numai pentru silicoalumina ca atare. Titrarea durează 4—5 zile.

Rezultate şi discuţii

S-au măsurat tăriile acide la o serie de probe MRNaY şi rezultatele sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

TĂRIILE ACIDE ALE UNOR SITE MRNaY

Proba	$H_0 \leqslant +6{,}8$	$H_0 \leqslant +4{,}8$	$H_0 \leqslant +3{,}3$	$H_0 \leqslant +0{,}8$	$H_0 \leqslant -5{,}6$	Aciditatea totală, mmol/g
1	0,43	0,61	0,09	0,20	0,00	1,33
2	0,65	0,41	0,11	0,10	0,00	1,27
3	0,42	0,66	0,00	0,07	0,09	1,24
4	0,54	0,58	0,12	0,00	0,06	1,30
5	0,72	0,05	0,13	0,08	0,04	1,02
6	0,70	0,18	0,18	0,11	0,00	1,17

O primă observaţie este aceea că probele au aciditate totală destul de ridicată. O altă observaţie ar fi că tăriile acide se întind pe diferite domenii dar numai cîteva ajung la $H_0 \leqslant -5{,}6$ şi nici una la $H_0 \leqslant -8{,}2$.

Prima observaţie concordă cu datele deduse din spectrele de absorbţie în IR şi anume că sitele studiate au o aciditate destul de intensă.

Datele obţinute pentru tăriile acide nu concordă cu cele obţinute de alţi cercetători prin metoda Benesi [11, 18, 19], date în care se indică o tărie acidă foarte mare a centrilor acizi de pe suprafaţa zeoliţilor $H_0 \leqslant -8{,}2$, dar alţi mulţi cercetători au găsit discrepanţe între aciditatea găsită prin metoda Benesi şi aciditatea găsită prin alte metode [20]. Este foarte normal să existe unele neconcordanţe avînd în vedere că la aplicarea acestei metode se admit două ipoteze de valabilitate discutabilă, şi anume: a) echilibrul chimic este menţinut tot timpul şi b) cantitatea de indicator folosit este prea mică pentru a deranja în mod apreciabil punctul de echivalenţă.

Valorile acidităţilor totale ca şi valorile tăriilor acide sînt dependente de foarte multe variabile, care afectează într-un grad mai mare sau mai mic rezultatele, şi anume: timpul de titrare, volumul de indicator, mărimea particulelor de probă, concentraţia titrantului, temperatura de lucru etc. În acest studiu s-a introdus o nouă sursă de erori, prin faptul că se lucrează cu o probă albă de referinţă, lucru absolut necesar deoarece sitele MRNaY sînt colorate de la gălbui la maron deschis. În plus, rezultatele prezentate în tabelul 2 sînt medii a cîte 5 determinări pentru fiecare indicator pe fiecare probă, ele nefiind într-o deosebit de mare concordanţă. Această situaţie este

oarecum normală avînd în vedere faptul că stabilirea punctului de echivalență este o problemă pur subiectivă.

Cu toate cele enumerate anterior, determinarea tăriilor acide cu ajutorul metodei Benesi rămîne o tehnică de lucru foarte des utilizată, care permite evaluarea calitativă cu exactitate a domeniilor de tărie acidă existente pe suprafețele solide studiate și evaluarea cantitativă cu erori ceva mai mari.

Concluzii

Sitele Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare au fost testate în vederea determinării tipurilor de aciditate prezente pe suprafețele lor și a domeniilor de tărie acidă în care se găsesc centrii acizi.

Spectrele de absorbție în IR ale piridinei chemosorbite pe site MRNaY la diferite temperaturi de lucru au indicat prezența a două tipuri de centri acizi, și anume:

— centri acizi Lewis (LPy) constituiți din atomi de aluminiu tricoordinat cu un orbital liber, centri ce prezintă benzi de absorbție la 1445, 1455, 1490 și 1620 cm^{-1}, piridina fiind coordinată la un atom de Al;

— centri acizi Brönsted (BPy) corespunzători ionului piridiniu (PyH^+), centri ce prezintă benzi de absorbție la 1490, 1550, 1620 și 1635 cm^{-1}.

Prezența a două benzi de absorbție corespunzătoare acidității Lewis, 1445 și 1455 cm^{-1}, indică tării diferite pentru acizii Lewis.

Spectrele de absorbție în IR au indicat de asemenea o concentrație crescută de centri acizi Brönsted, fapt relevat și de valorile găsite pentru raportul [LPy]/[BPy]. În toate probele testate acest raport a fost cuprins între 1,89 și 2,49, cu alte cuvinte la fiecare circa 2 molecule piridină chemosorbită, una este pe o specie protonată.

Modificările survenite în spectrele de absorbție în IR la introducerea apei pe suprafața testată, arată că centrii acizi Lewis existenți pe suprafețele sitelor MRNaY sînt destul de puternici pentru a fi convertiți în acizi Brönsted prin adiția apei, dar nu se poate confirma că transformarea ar avea loc în proporție de 1:1.

La determinarea tăriei acide prin titrare cu *n*-butilamină în prezență de indicatori Hammett, s-a găsit că tăria acidă a centrilor acizi este de la $H_0 \leqslant +6{,}8$ pînă la $H_0 \leqslant -5{,}6$. Nu s-a găsit deci aciditatea foarte puternică $H_0 \leqslant -8{,}2$ atribuită de unii cercetători pentru suprafețele zeoliților.

Evaluarea cantitativă a centrilor acizi în diferite domenii de tărie acidă a fost foarte laborioasă și de durată, necesitînd un număr destul de mare de determinări paralele, avînd în vedere că punctul de neutralizare este considerat a fi atins în mod cu totul subiectiv, că probele studiate au fost colorate și că s-a lucrat cu probă-martor.

În concluzie, s-a efectuat un studiu asupra suprafețelor sitelor Y cationizate parțial cu ioni ai metalelor rare, din punctul de vedere al naturii centrilor acizi existenți și a tăriilor lor acide, studiu care va fi completat prin determinarea acidității Lewis, acidității Brönsted și acidității totale.

Bibliografie

1. WALLING, C. J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 1164.
2. MAPES, J. E. și EISCHENS, R. P. J. Phys. Chem., 58, 1954, p. 1059.
3. TRAMBOUZE, Y., de MOURGUES, L. și PERRIN, M. J. Chim. phys, 51, 1954, p. 723.
4. TAMELE. M. W., Disc. Faraday Soc., 8, 1950, p. 270.
5. MILLS, G. A., BOEDEKER, E. R. și OBLAD, A. G., J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 1554.
6. RICHARDSON, R. L. și BENSON, S. W., J. Phys. Chem., 61, 1957, p. 405.
7. PANOVICI, I. I. și MANOLIU, C., Lucrările institutului Petrochim, 1973.
8. PANOVICI, I. I. și MANOLIU, C., Rev. de Chim., 27, nr. 1, 1976, p. 62.
9. MALINOWSKI S. și SZCZEPANSKA S., J. Catalysis, 2, 1963, p. 310.
10. HOLM, V. C. F., BAILEY, G. C. și CLARK, A., J. Phys. Chem., 63, 1959, p. 129.
11. UKIHASHI, H., OTOMA, S. și ARAI Y., Dai 20-nenkai Kōenyokōshu, nr. 11209, 1967.
12. BEAUMONT, R. și BARTHOMEUF, D., J. Catalysis, 26, 1972, p. 218.
13. HATTORI, H. și SHIBA, T., J. Catalysis, 12, 1968, p. 111.
14. WARD, J. W., J. Catalysis, 14, nr. 4, 1969, p. 365.
15. SMITH, J.V. și BENNETT, J. H., Nature, 215, nr. 5098, 1967, p. 241.
16. LEFRANCOIS, M. și MALBOIS, G., J. Catalysis, 20, 1971, p. 350.
17. HUGUES, T. R. și WHITE, H.W., J. Phys. Chem., 71, 1967, p. 2192.
18. BENESI, H. A., J. Phys. Chem., 61, 1957, p. 970.
19. HIRSCHLER, A. E. și SCHNEIDER, A., J. Chem. Eng. Data, 6, 1961 p. 313.
20. DEEBA, M. și HALL, W. K., J. Catalysis, 60, 1979, p. 417.

Intrat în redacție: 15.IV.1981

* * *

recenzie

***Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk, Band 17. Nickel-Organische Verbindungen. Teil 2. **Tratatul Gmelin de Chimie anorganică. Supliment. Vol. 17. Compușii nichel-organici, Fascicula 2.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Interesul curent pentru chimia organometalică se manifestă și prin tratarea cu prioritate în cadrul tratatului Gmelin a compușilor din această categorie. Nichelul joacă în chimia organometalică un rol important, fiind implicat în formarea multor compuși cu olefine, monoxid de carbon, sau alte molecule organice nesaturate, precum și în numeroase reacții catalitice ale compușilor organici nesaturați.

În acest volum se tratează compușii nichel-organici în care metalul este legat de gruparea organică prin trei, patru, cinci și șase atomi de carbon, adică complecșii alilici, butadienici și ciclobutadienici, derivații ciclopentadienilici și alții. În partea a doua a volumului se tratează compușii bi- și polinucleari nichel-organici.

Datele cuprinse în acest volum sînt importante mai ales în legătură cu transformările posibile ale unor molecule organice simple (olefine, acetilene) sau monoxid de carbon, în compuși organici mai complicați, reacții în care intermediarii sau catalizatorii nickel-organici pot juca un rol hotărîtor. În condițiile crizei energetice, cînd căutarea de reacții fără consum mare de energie este în plin avînt, și cînd chimizarea cărbunelui prin intermediul monoxidului de carbon prezintă un interes deosebit, chimia compușilor nichel-organici se află pe prim plan. De aceea nu este surprinzător că subiectul este în atenția Institutului Gmelin și că volumul de literatură deja publicată este atît de mare, încît vor fi necesare mai multe fascicule pentru sistematizarea sa.

I. HAIDUC

OTILIA FACSKO
TRAIAN CHIRILĂ

Aplicarea cromatografiei de lichid de înaltă performanță pentru analiza amestecurilor de acizi grași rezultați prin oxidarea *n*-parafinelor

C.Z. 543.544:665.12

Se descrie o metodă simplă și reproductibilă pentru analiza prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC) a fracțiunilor de acizi grași rezultați prin oxidarea n-parafinelor. Din cauza distribuției largi a fracțiunilor, a fost necesară utilizarea gradientului de solvent, precum și derivatizarea amestecurilor cu bromură de fenacil, un agent de reactivitate mare, cu proprietăți cromoforice excelente. Metoda permite identificarea și dozarea acizilor carboxilici din amestecuri de o mare diversitate.

A simple and reproducible method for the high performance liquid chromatography analysis of the fatty acid fractions obtained by the oxidation of n-alkanes is described. The large distribution of these fractions has involved the utilization of the gradient elution and also the derivatization with phenacyl bromide, a high reactivity reagent with excellent chromophoric properties. The method affords the identification and the dosing of carboxylic acids in very different and complex mixtures.

Дается простой и воспроизводимый способ анализа методом жидкостной хроматографии высокой эффективности фракций жирных кислот, образующихся при окислении н-парафинов. Из за широкого распределения фракций понадобилось применение градиента растворителя, а также дериватизация смесей фенацилбромидом — высокоактивным реагентом, обладающим превосходными хромофорьными свойствами. Метод позволяет идентифицировать и дозировать карбоксильные кислоты в самых различных и сложных смесях.

Oxidarea cu aer în fază lichidă a *n*-alcanilor superiori este cunoscută de multă vreme [1] și a constituit baza pentru numeroase variante industriale de obținere a acizilor monocarboxilici saturați [2, 3], conform reacției generale (1).

$$R^1(CH_2)_mCH_2-CH_2(CH_2)_nR^2 + 5/2\ O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow R^1(CH_2)_mCOOH + R^2(CH_2)_nCOOH + H_2O \quad (1)$$

Folosirea catalizei omogene prin ioni metalici, de exemplu cu permanganat de potasiu [4—7], a permis reducerea duratei și a temperaturii de lucru. În cadrul procedeelor existente, se supun oxidării amestecuri de *n*-parafine, rezultînd amestecuri de acizi carboxilici care, ulterior, se separă prin distilare pentru a se obține anumite fracțiuni. Întrucît, prin însăși natura sa, procesul oxidativ nu este caracterizat printr-o reproductibilitate înaltă, perfecționările tehnologice nu au putut îmbunătăți în mod esențial acest aspect. În plus, intervin fluctuațiile în compoziția materiei prime, precum și influența accentuată a parametrilor de proces (tipul catalizatorului, temperatura și durata) asupra cantității de produse secundare formate. Ca urmare, de multe ori se obțin produse la care, atît ponderea fracțiunilor de acizi grași, cît și compoziția fiecărei fracțiuni variază în limite destul de largi. Beneficiarii care prelucrează în continuare diversele fracțiuni de acizi sînt astfel frecvent puși în fața anumitor dificultăți de ordin tehnologic sau în situația realizării unor produse cu calități necorespunzătoare. Un control analitic eficient al fracțiunilor de acizi grași ar preîntîmpina în mare măsură dificultățile menționate.

Pentru exemplificare, în lucrare au fost analizate amestecurile de acizi grași obținute prin oxidarea *n*-parafinelor în prezența permanganatului de potasiu la Întreprinderea chimică Mărășești și livrate ca fracțiuni C_5-C_9, $C_{10}-C_{18}$ și $C_{18}-C_{22}$. Cu excepția primei fracțiuni, celelalte și-au găsit utilizări. Cercetările foarte recente [8] au demonstrat că alcoolii superiori obținuți prin hidrogenarea fracțiunilor provenite de la Mărășești manifestă variații în compoziție de la un lot la altul, ceea ce implică evidente dificultăți în valorificarea lor ulterioară și impune un control analitic riguros al materiei prime supuse prelucrării.

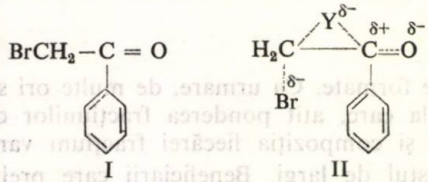
Dr. ing. OTILIA FACSKO și dr. ing. TRAIAN CHIRILĂ Combinatul petrochimic „Solventul"—Timișoara.

Scopul lucrării constă în studiul posibilităţilor oferite de cromatografia de lichid de înaltă performanţă (''High performance liquid chromatography'' — HPLC) pentru a analiză rapidă şi reproductibilă, corespunzătoare acestor deziderate. Distribuţia largă de compoziţie, mai ales în cazul fracţiunilor superioare, dovedită prin cercetările efectuate, a impus utilizarea unei metode de derivatizare a amestecurilor de acizi carboxilici supuse analizei.

Utilizarea bromurii de fenacil ca agent de derivatizare

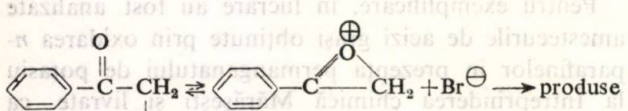
Ca agent de derivatizare s-a utilizat 2-brom-1-feniletanona (bromura de fenacil, I). Deşi acest compus este cunoscut de multă vreme [9], reactivitatea sa excepţională a fost sesizată abia mai tîrziu, în contextul unor cercetări care au evidenţiat creşterea spectaculoasă a reactivităţii compuşilor halogenaţi în substituţiile nucleofile bimoleculare, cînd în poziţia α (faţă de halogen) se introduc grupe polare, în special grupa carbonil. Aceste investigaţii [10, 11] au ilustrat situaţia deosebită a halogenurilor de fenacil, care sînt cu mult mai reactive decît alţi compuşi halogenaţi; astfel, viteza schimbului nucleofil al ionului halogenură în reacţia cu iodura de potasiu la 50°C este, în cazul clorurii de fenacil, de 105 000 ori mai mare decît în cazul clorurii de *n*-butil.

Creşterea dramatică a vitezei de reacţie se poate explica luînd în considerare în primul rînd efectele de vecinătate (de natură cinetică). O stabilizare a stării de tranziţie prin efecte de conjugare şi inductive nu poate intra în discuţie, întrucît în reacţiile SN2 aceste efecte joacă un rol minor [12] şi nu sînt susţinute de efectul $-E$ al grupei carbonil. Mult mai plauzibil pare a fi complexul „$p-\pi$" (II) [11, 12].



I II

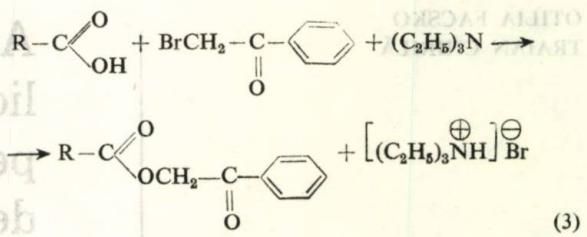
Totuşi, accelerarea considerabilă a reacţiilor SN2 sugerează mai degrabă o participare de natură termodinamică a grupei carbonil vecine, prin asistenţă anchimerică, ceea ce implică un proces de ionizare asistată, cu formarea ionului neclasic III [13] (ecuaţia 2).



III (2)

Oricare dintre aceşti factori ar fi dominant, formarea stării de tranziţie este puternic favorizată şi vitezele de reacţie vor creşte considerabil.

Moreland [14] a propus în 1956 o metodă comodă de obţinere a esterilor de fenacil prin acidoliza bromurii de fenacil (şi a derivaţilor săi) cu acizi carboxilici, în prezenţa trietilaminei.



(3)

Cu toate acestea, folosirea bromurii de fenacil sau a derivaţilor săi ca agenţi de derivatizare pentru analiza prin HPLC a acizilor carboxilici a început abia în 1974 [15]. Fără îndoială, aceasta este o urmare a faptului că pînă la acea dată, se considera derivatizarea mult mai puţin importantă în HPLC decît în cromatografia de gaz (GC) [16]. Cu totul alta este în prezent imaginea oferită de literatura de specialitate [17—25].

Dintre motivele principale care determină necesitatea derivatizării în cromatografie, cele mai importante sînt: îmbunătăţirea proprietăţilor cromatografice, mărirea detectabilităţii şi creşterea rezoluţiei. Spre deosebire de GC, în care îmbunătăţirea proprietăţilor cromatografice are o importanţă majoră (creşterea volatilităţii probei), în HPLC, detectabilitatea este cea care pune încă problemele cele mai greu de rezolvat. Astfel, obţinerea unor derivaţi analizabili cu detectorii uzuali de sensibilitate mare (UV, fluorescenţă), reprezintă o cale mai practică faţă de cea a utilizării unor detectori mai pretenţioşi (de exemplu, detectorul cu fir mobil [26]). Ataşarea unei grupe cromofore la un component neabsorbant în UV, este o tehnică de mult utilizată în analiza clasică şi se pretează deosebit de bine la detectarea în UV a eluatului dintr-o coloană HPLC. În cazul unui amestec format din componenţi cu aceeaşi grupă funcţională, fiecare dintre aceştia are acelaşi coeficient de absorbţie molară ε, care depinde numai de grupa cromoforă ataşată. Aceasta permite determinarea directă a compoziţiei molare prin raportul între suprafaţa componentului respectiv şi suprafaţa totală [27].

În studiu s-a efectuat analiza fracţiunilor menţionate, folosind comparativ atît aceste fracţiuni ca atare cu detectorul de indice de refracţie, cît şi cu esterii fenacil ai fracţiunilor, cu detecţie în UV ($\lambda = 254$ nm şi $\lambda = 280$ nm).

Partea experimentală

— *Reactivi:* acetofenona — Austranal; bromul — Merck; clorura de aluminiu (anh.) — Riedel-de Haën; trietilamina — produs autohton. Acetonitrilul a fost purificat după metoda lui Carsen şi colab. [28]. Metanolul folosit a fost distilat într-o instalaţie din sticlă cu coloană cu talere şi reflux reglat, iar apa a fost proaspăt bidistilată de pe permanganat de potasiu. Bromura de fenacil a fost obţinută prin bromurarea acetofenonei cu brom în eter etilic anhidru, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre [29]. Produsul obţinut, cu p. t. 47—49°C, a fost adecvat pentru scopuri analitice. **(Atenţie:** bromura de de fenacil este un compus foarte lacrimogen!)

— *Procedeul de derivatizare:* Se prepară o soluţie de bromură de fenacil (12 mg/ml) şi alta de trietilamină (10 mg/ml), ambele în acetonă. Aceste soluţii

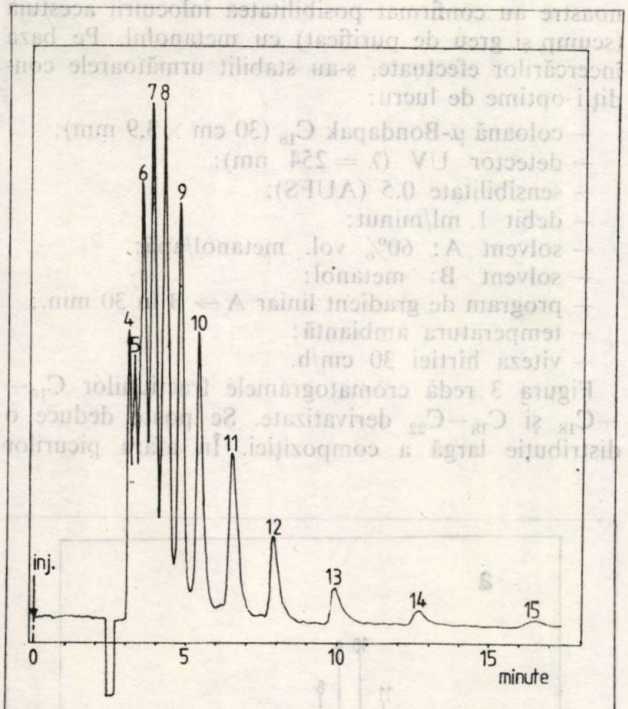


Fig. 1. Cromatograma HPLC a fracțiunii C_5-C_8, ca atare:

Solvent: metanol; coloană: μ — Bondapak C_{18} (30 cm×3,9 mm); eluent: 80% vol./vol. CH_3OH/H_2O; debit: 1 ml/min; presiune: 49 at; viteza hîrtiei: 1 cm/min; detector: indice de refracție, sensibilitate 4x.

Numerotarea corespunde cu n_C al acizilor respectivi.

se păstrează la rece. Pentru derivatizare, aproximativ 10 mg amestec de acizi grași se tratează cu cîte 1 ml din cele două soluții și se lasă peste noapte la temperatura camerei sau se încălzește o oră la 60°C, după care 5 μl din acest amestec se pot injecta în cromagraf.

— *Aparatura:* Cromatograf Waters 244, prevăzut cu injector U6K, programator de solvent model 660, două pompe 6000 A și trei detectori în serie: detector UV_1 ($\lambda = 254$ nm), detector UV_2 ($\lambda = 280$ nm) și detector de indice de refracție R 401. S-a folosit o coloană de fază inversă μ — Bondaapak C_{18} (30 cm×3,9 mm; diametrul mediu al particulelor 10 μm), avînd aproximativ 10 000 talere teoretice (determinat cu naftalină, eluent acetonitril / apă 60% vol / vol., la un debit de 1 ml/min.).

Rezultate și discuții

Analiza unui amestec de acizi grași ca atare, posibilă în principiu prin HPLC, pare tentantă la prima vedere datorită simplității și rapidității. Dar, din cauza transparenței în UV la 254 nm, care este lungimea de undă cea mai utilizată, trebuie folosit detectorul de indice de refracție, care are o sensibilitate redusă și nu permite folosirea unui gradient de solvent. În plus, din cauza dependenței indicelui de refracție de lungimea lanțului din moleculele componenților, este necesară folosirea unui standard intern sau a metodei adaosului-standard, ceea ce impune disponibilitatea standardelor pentru toți componenții amestecului. Aceste dezavantaje limitează utilizarea detectorului menționat numai la amestecuri simple, în care factorii de capacitate k' nu variază prea mult.

Pentru exemplificarea modului de analiză directă a amestecului de acizi grași cu detectorul de indice de refracție, în figura 1 se prezintă cromatograma fracțiunii C_5-C_9. Spre a menține forma picurilor (limitarea trenei), s-a adăugat acid propionic care deplasează echilibrul de disociere a acizilor respectivi. Identificarea (numărul de atomi de carbon corespunzător fiecărui pic) s-a făcut pe baza adaosului de standarde și a dependenței liniare [30]:

$$\log k' = f(n_C)$$

în care n_C reprezintă numărul atomilor de carbon din moleculă. Se observă că separarea acizilor inferiori este insuficientă, în vreme ce a celor cu un număr de atomi de carbon mai mare (cu timpi de retenție t_R mai mari), prezintă picuri din ce în ce mai largi, lucru care deranjează evaluarea cantitativă. Pentru a elua toți acizii din fracțiunea $C_{10}-C_{18}$, a fost necesară mărirea de la început a concentrației în solvent tare („strong solvent"), care este metanolul, la 85%, cu micșorarea corespunzătoare a rezoluției acizilor inferiori; fracțiunea $C_{18}-C_{22}$, cu o distribuție largă a compoziției, nu a putut fi rezolvată în modul izocratic într-un timp util și cu o sensibilitate adecvată. Pentru a obține valori cantitative, cel puțin pentru cîțiva acizi grași din amestec, disponibili în stare pură, s-a folosit metoda adaosului-standard, care a condus la rezultatele cuprinse în tabelul 1.

Eroarea relativă standard a fost mare (3—10%), deoarece linia de bază nu este suficient de stabilă la sensibilitatea detectorului de indice de refracție (4×) și fiindcă s-au calculat unele picuri insuficient separate.

Soluția care se impune în cazul unor amestecuri complexe, în care factorii de capacitate k' variază în limite largi, este folosirea unui gradient de solvent. În acest caz, sînt necesari detectori nespecifici la modificări globale ale proprietății eluatului. Detectorul UV întrunește condițiile dacă se utilizează doi solvenți, ambii transparenți la lungimea de undă folosită.

Pentru a putea analiza detectorul UV_1, s-a realizat „vizualizarea" componenților, tocmai prin deriva-

Tabelul 1

CONȚINUTUL PROCENTUAL ÎN ACIZI GRAȘI C_8, C_9, C_{10}, C_{12}, C_{14} ȘI C_{16} A FRACȚIUNILOR C_5-C_9 ȘI $C_{10}-C_{18}$.

Acidul carboxilic	% greut. în fracțiunea C_5-C_9	% greut. în fracțiunea $C_{10}-C_{18}$
C_8	15,10	9,24
C_9	15,52	11,05
C_{10}	10,65	11,72
C_{12}	4,05	9,84
C_{14}	1,22	7,86
C_{16}	—	4,44

Observație. Datele din tabel sînt medii obținute din trei cîntăriri și cîte trei cromatograme pentru fiecare.

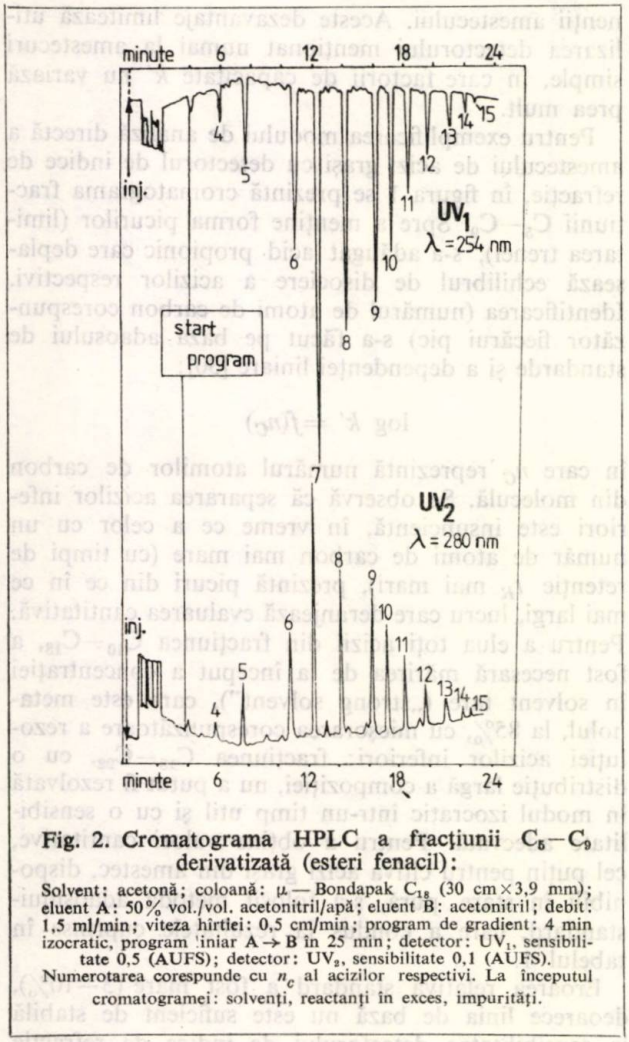


Fig. 2. Cromatograma HPLC a fracţiunii C_5—C_9 derivatizată (esteri fenacil):

Solvent: acetonă; coloană: μ — Bondapak C_{18} (30 cm × 3,9 mm); eluent A: 50% vol./vol. acetonitril/apă; eluent B: acetonitril; debit: 1,5 ml/min; viteza hîrtiei: 0,5 cm/min; program de gradient: 4 min izocratic, program liniar A → B în 25 min; detector: UV_1, sensibilitate 0,5 (AUFS); detector: UV_2, sensibilitate 0,1 (AUFS). Numerotarea corespunde cu n_c al acizilor respectivi. La începutul cromatogramei: solvenţi, reactanţi în exces, impurităţi.

tizare. Ataşarea cromoforului fenacil la fiecare din acizii prezenţi, asigură aceeaşi absorbţie molară pentru fiecare din componenţii amestecului, permiţînd calculul concentraţiei molare respective cu relaţia:

$$C_i\,(\%\text{mol}) = \frac{A_i}{\Sigma A_i}$$

în care A_i este aria picului componentului i.

Figura 2 redă cromatograma fracţiunii C_5—C_9 transformată în esteri fenacil. Se observă că, în afara detectabilităţii în UV, derivatizarea îmbunătăţeşte concomitent proprietăţile cromatografice, datorită micşorării polarităţii componenţilor.

Folosirea în serie a celui de-al doilea detector, UV_2 ($\lambda = 280$ nm), a furnizat o dovadă suplimentară a faptului că absorbţia molară este independentă de lungimea lanţului din molecula componentului; în limita erorilor de citire a cromatogramelor, s-au obţinut cu ambii detectori UV aceleaşi concentraţii molare.

Programul de gradient a fost astfel optimizat încît să se realizeze o dependenţă cît mai liniară între k' şi n_C.

Cu toate că literatura indică folosirea acetonitrilului ca solvent tare („strong") [23, 27], cercetările noastre au confirmat posibilitatea înlocuirii acestuia (scump şi greu de purificat) cu metanolul. Pe baza încercărilor efectuate, s-au stabilit următoarele condiţii optime de lucru:

- coloană μ-Bondapak C_{18} (30 cm × 3,9 mm);
- detector UV ($\lambda = 254$ nm):
- sensibilitate 0,5 (AUFS);
- debit 1 ml/minut;
- solvent A: 60% vol. metanol/apă;
- solvent B: metanol;
- program de gradient liniar A → B în 30 min.;
- temperatura ambiantă;
- viteza hîrtiei 30 cm/h.

Figura 3 redă cromatogramele fracţiunilor C_{10}—C_{18} şi C_{18}—C_{22} derivatizate. Se poate deduce o distribuţie largă a compoziţiei. În afara picurilor

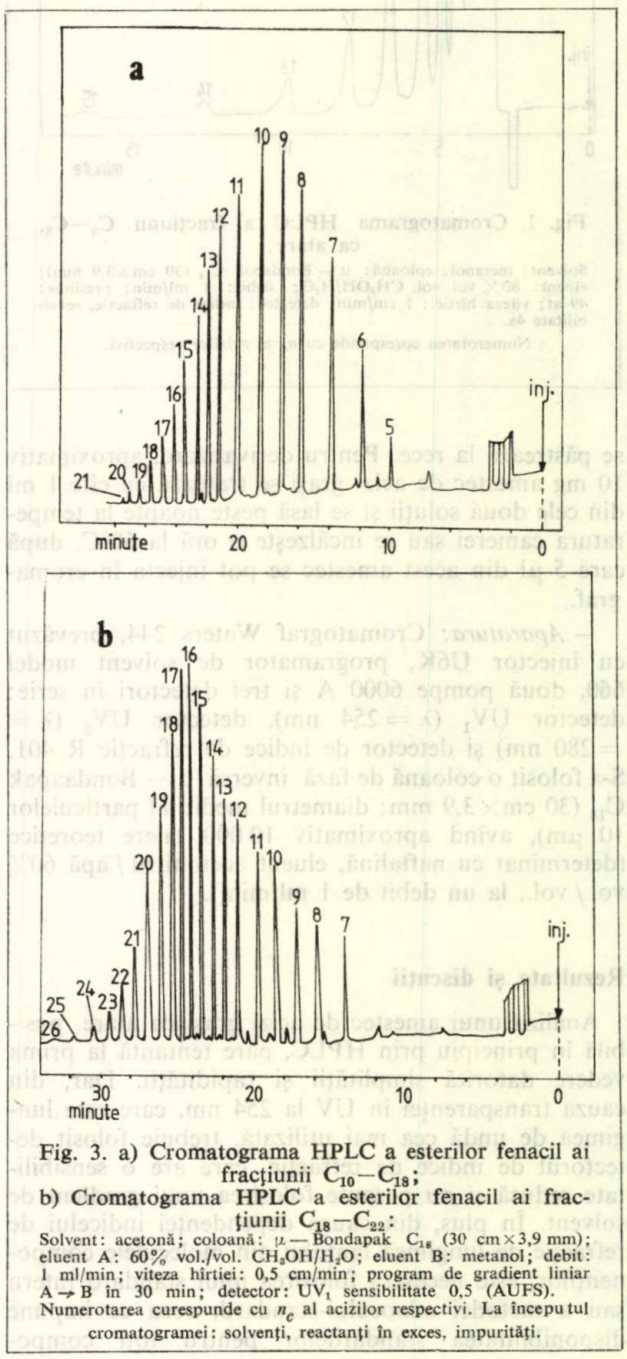


Fig. 3. a) Cromatograma HPLC a esterilor fenacil ai fracţiunii C_{10}—C_{18};
b) Cromatograma HPLC a esterilor fenacil ai fracţiunii C_{18}—C_{22}:

Solvent: acetonă; coloană: μ — Bondapak C_{18} (30 cm × 3,9 mm); eluent A: 60% vol./vol. CH_3OH/H_2O; eluent B: metanol; debit: 1 ml/min; viteza hîrtiei: 0,5 cm/min; program de gradient liniar A → B în 30 min; detector: UV_1 sensibilitate 0,5 (AUFS). Numerotarea curespunde cu n_c al acizilor respectivi. La începutul cromatogramei: solvenţi, reactanţi în exces, impurităţi.

identificate, există şi cîteva picuri minore. Cu toate că nu au fost luate în considerare, raportul procentual de acizi graşi este obţinut cu o reproductibilitate satisfăcătoare şi o eroare relativă standard mică (sub 3%), dacă programul de eluent este atent controlat şi se menţine acelaşi program de revenire la condiţiile iniţiale.

Tabelul 2 cuprinde rezultatele cantitative procentuale obţinute pentru cele trei fracţiuni. Datele sînt rezultatele medii a trei determinări pentru fiecare fracţiune.

Tabelul 2

CONŢINUTUL PROCENTUAL ÎN ACIZI GRAŞI AL FRACŢIUNILOR ANALIZATE, DETERMINAT DUPĂ DERIVATIZARE.

Acid carboxilic	%greut. în fracţiunea:		
	C_5—C_9	C_{10}—C_{18}	C_{19}—C_{22}
C_4	1,92	—	—
C_5	5,92	1,36	—
C_6	10,61	3,44	—
C_7	23,68	6,65	2,08
C_8	15,63	9,10	2,26
C_9	14,98	10,93	2,72
C_{10}	10,48	12,12	3,97
C_{11}	7,63	10,90	4,02
C_{12}	4,41	10,43	5,20
C_{13}	2,37	9,17	6,32
C_{14}	1,30	7,75	8,00
C_{15}	0,70	6,02	9,70
C_{16}	—	4,57	11,54
C_{17}	—	3,38	11,97
C_{18}	—	2,19	10,52
C_{19}	—	1,12	8,10
C_{20}	—	0,56	5,65
C_{21}	—	0,30	3,61
C_{22}	—	—	2,17
C_{23}	—	—	1,12
C_{24}	—	—	0,60
C_{25}	—	—	0,30
C_{26}	—	—	0,13

Figura 4 redă grafic distribuţia compoziţiei celor trei fracţiuni. Rezultă o distribuţie largă, mai ales în cazul fracţiunilor C_{10}—C_{18} şi C_{18}—C_{22}.

Concluzii

Experimentele efectuate evidenţiază avantajele derivatizării cu bromură de fenacil în analiza prin HPLC a unor fracţiuni complexe de acizi carboxilici, obţinute prin oxidarea *n*-parafinelor. Agentul de derivatizare este uşor de preparat, prezintă o reactivitate excepţională şi posedă proprietăţi cromofore bune. Metoda de derivatizare este simplă, reproductibilă şi rapidă, amestecul de reacţie putînd fi direct injectat în cromatograf. Analiza nu necesită folosirea de standard intern şi calibrare prealabilă. Odată stabilite valorile k' pentru programul de solvent dat, identificarea este evidentă, permiţînd şi analiza altor amestecuri de acizi, fapt confirmat în laborator în cazul unor amestecuri de provenienţă naturală.

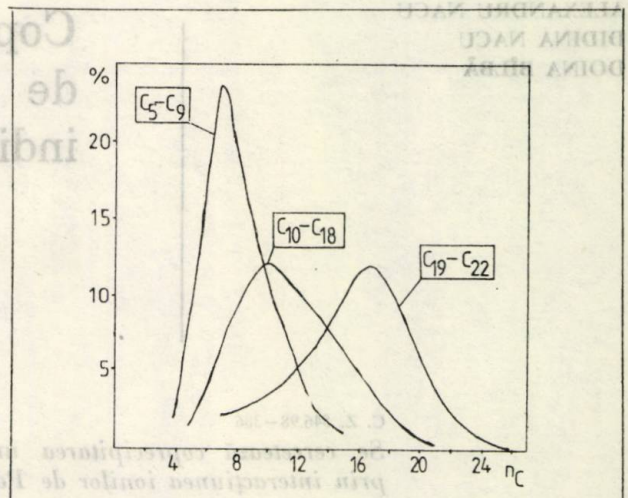


Fig. 4. Dependenţa conţinutului procentual (în greutate) în acizi de n_C, în fracţiunile analizate.

Bibliografie

1. *** „Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden-Baden", 19—23 sept. 1879, raportat în: BERNTHSEN, A., Ber, deut. chem. Ges., **12**, 1879, p. 2182.
2. ASINGER, F., „Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe", Akademie-Verlag, Berlin, 1956, p. 491.
3. DUMAS, T. şi BULANI, W., „Oxidation of Petrochemicals: Chemistry and Technology", Applied Sci. Publishers, Londra, 1974, p. 29.
4. *** Schicht A.—G., Brevet Austria 89 635, 10 oct. 1922; Chem. Zentr., **1923**,, II, 488.
5. *** I. G. Farbenindustrie A.—G., Brevet Anglia 478 317, 10 febr. 1938; Chem. Zentr., **1938**,, I, 3110.
6. *** I. G. Farbenindustrie A.-G., Brevet Anglia 490 785, 15 sept. 1938; Chem. Zentr., **1938**,, II, 3608.
7. *** Henkel GmbH, Brevet Franţa 832 546, 28 sept. 1938; Chem. Zentr., **1938**, II, 4146.
8. CORNEA, F., CIOBANU, A., IVAN, L., ALBU, C. D., TURCU, E., NICOLAE, A. şi CERCASOV, C., „Cercetări privind posibilităţile de valorificare a unor fracţii de alcooli superiori", Sesiunea de comunicări ştiinţifice ale cadrelor didactice, Institutul politehnic-Bucureşti, 25—26 oct. 1980.
9. EMMERLING, A. şi ENGLER, C., Ber. deut. chem. Ges., **4**, 1871, p. 147
10. KREUTZKAMP, N., MEERWEIN, H. şi STROH, R., „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Wey!)", Bd. V/4, 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1960, p. 688, 696.
11. GOULD, E. S., „Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie", Verlag Chemie. Weinheim, 1964, p. 336.
12. HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J. şi HAMMOND, G. S., „Chimie organică", Ed. şt. encicl., Bucureşti, 1976, p. 433.
13. BADEA, F., „Mecanisme de reacţie în chimia organică", ed. II, Ed. ştiinţifică Bucureşti, 1973, p. 213, 222.
14. MORELAND, Jr., W. T., J. Org. Chem., **21**, 1956, p. 820; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7392.
15. COOPER, M. J. şi ANDERS, M. W., Anal. Chem., **46**, 1974, p.1849.
16. FREI, R. W. şi SANTI, W., Fresenius' Z. Anal. Chem., **277**, 1975, p. 303
17. DURST, H. D., MILANO, M., KIKTA, Jr., E. J., CONNELLY, S. A. şi GRUSHKA, E., Anal. Chem., **47**, 1975, p. 1797.
18. GRUSHKA, E., DURST, H. D. şi KIKTA, Jr., E. J., J. Chromatogr., **112**, 1975, p. 673.
19. BORCH, R. F., Anal. Chem., **47**, 1975, p. 2437.
20. COOPER, M. J. şi ANDERS, M. W., J. Chromatogr. Sci., **13**, 1975, p. 407.
21. JORDI, H. C., J. Liq. Chromatogr., **1**, 1978, p. 215.
22. MILLER, R. A., BUSSELL, N. E. si RICKETTS, C., J. Liq. Chromatogr. **1**, 1978, p. 291.
23. MELL, Jr., L. D., JOSEPH, S.W. şi BUSSELL, N.E., J. Liq. Chromatogr., **2**,1979, p. 407.
24. JUPILLE, T., J. Chromatogr. Sci., **17**, 1979, p. 160.
25. *** J. Chromatogr. Sci., **17**, 1979, March issue (numărul din martie, dedicat în întregime derivatizării în cromatografie).
26. AITZETMÜLLER, K., J. Chromatogr. Sci., **13**, 1975, p. 454.
27. FITZPATRICK, F. A., Anal. Chem., **48**, 1976, p. 499.
28. CARSEN, L., EGSGAARD, H. şi ANDERSEN, J. R., Anal. Chem. **51**, 1979, p. 1593.
29. *** Org. Synth., coll. **2**, Wiley, New York, 1948, p. 480.
30. JOHNSON, E. L. şi STEVENSON, R., „Basic Liquid Chromatography", Varian Associates Inc., Palo Alto, 1978, p. 112.

Intrat în redacţie: 15.VIII.1981

* * *

ALEXANDRU NACU
DIDINA NACU
DOINA BÎLBĂ

Coprecipitarea unor chelaţi de paladiu pe colectori organici indiferenţi

C. Z. 546.98—386

Se cercetează coprecipitarea unor chelaţi ai paladiului, formaţi prin interacţiunea ionilor de Pd^{2+} cu anilide ale acizilor tioglicolic, 1-mercaptopropionic şi 2-mercaptopropionic, pe colectori organici indiferenţi. Se arată că coprecipitarea acestor chelaţi depinde de natura şi excesul ligandului folosit, cantitatea de colector, pH-ul soluţiei şi nu depinde de natura colectorului. Factorii ce influenţează extracţia chelaţilor de paladiu influenţează în aceeaşi măsură şi procesul de coprecipitare, existînd o strînsă corelaţie între caracteristicele spectrale, stabilitatea chelaţilor şi eficienţa coprecipitării. Folosind coprecipitarea chelaţilor de paladiu pe colectori indiferenţi se poate separa şi concentra acest element în prezenţa unor elemente interferente.

The coprecipitation of some palladium chelates formed by the interaction of Pd^{2+} ions with the anilides of the thioglycolic, 1-mercaptopropionic and 2-mercaptopropionic acids on inert organic collectors. It is shown that the coprecipitation of these chelate compounds depends on the nature and excess of the ligand used, the amount of collector, the pH of the solution and it does not depend on the nature of the collector. The factors influencing the extraction of palladium chelates are also influencing to the same e'tent the coprecipitation process. There is a close correlation between the spectral characteristics, the chelate stability and the coprecipitlion efficiency. Using the coprecipitation of palladium chelates on inert collectors it is possible to separate and concentrate this element in the presence of some interftrent elements.

Исследовалось соосаждение некоторых хелатов палладия, образующихся взаимодействием ионов Pd^{2+} с анилидами тиогликолевой, 1-меркаптопропионовой и 2-меркаптопропионовой кислот на инертных органических коллекторах. Показано, что соосаждение этих хелатов зависит от природы и избытка применяемого лиганда, количества коллектора и pH раствора но не зависит от природы коллектора. Факторы, влияющие на экстракцию палладиевых хелатов влияют в равной мере на процесс соосаждения. Установлена сильная взаимосвязь между спектральными характеристиками, стабильностью хелатов и эффективностью соосаждения. Применяя соосаждение палладиевых хелатов на инертных коллекторах можно разделять и кодцентритовать этот элемент в присутствии других, интерферирующих элементов.

Coprecipitarea urmelor de elemente cu ajutorul coprecipitanţilor organici se foloseşte în practica analizei chimice îndeosebi în scopul cercetării şi separării unor substanţe chimice din diferite sisteme (ape naturale, roci şi minerale, soluri, materiale biologice etc).

Primele lucrări în acest domeniu aparţin lui Mitcheel şi Scott [1], Kuznețov [2], Pickett şi Hankins [3] care au indicat folosirea coprecipitanţilor organici pentru concentrarea urmelor de elemente din diferite materiale. Eficacitatea folosirii unor coprecipitanţi organici reiese din datele tabelului 1. Se observă că chiar la diluţii foarte mari, de ordinul $1:10^{10}—1:10^{13}$ se pot obţine procente ale coprecipitării destul de bune, cuprinse între 85—100%. Rezultate foarte bune se obţin şi pentru separarea unor elemente chimice aşa după cum reiese din (tabelul 2).

Coprecipitarea substanţelor se poate efectua sub diferite forme, iar coprecipitanţii folosiţi pot fi indiferenţi sau substanţe reactive ai ionilor (tabelul 3).

Un deosebit interes îl reprezintă tipul coprecipitării chelaţilor metalici folosind ca agent de coprecipitare un colector indiferent.

Ing. ALEXANDRU NACU, ing. DIDINA NACU şi ing. DOINA BÎLBĂ, Institutul politehnic, Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

EFICACITATEA FOLOSIRII COPRECIPITANȚILOR ORGANICI

Elementul coprecipitant	Colector	*p*H	Diluție	Coprecipitare, %
Tl (III)	*p*-Dimetilaminobenzen și metiloranj	0,2 N HCl	$1:1 \cdot 10^{10}$	93
Ga (III)	Indol	6 H HCl	$1:5 \cdot 10^{11}$	100
Am	Arsenazo I și metilviolet	5–8	$1:1 \cdot 10^{13}$	85
Pămînturi rare	Arsenazo I și metilviolet	5–7	$1:1 \cdot 10^{10}$	94

Tabelul 2

COPRECIPITAREA CU SEPARAREA DE ALTE ELEMENTE [4]

Elementul co. precipitat	Elementul de care se separă	Colector	Raportul elementelor: pînă la precipitare	Raportul elementelor: după coprecipitare
Mo	W	Rodanură de amoniu și metilviolet	$1:4 \cdot 10^5$	$1:4 \cdot 10^2$
Ga	Al	Indol	$1:8 \cdot 10^9$	$1:9 \cdot 10^5$
Cm	Mg	Arsenazo I și metilviolet	$1:2 \cdot 10^{11}$	$1:2 \cdot 10^8$

Tabelul 3

TIPURI DE COPRECIPITARE ȘI COMBINAȚII DE COPRECIPITARE [4]

Tipul	Tipul combinațiilor de coprecipitare	Coprecipitant
I	Săruri ale anionilor complecși cu cationi organici	1. *B X* 2. *B A* 3. coprecipitant indiferent
II	Săruri ale cationilor complecși cu anioni anorganici a) *Me A* b) *(Me y) A*	1. NH_4 *A* 2. *B A* 3. coprecipitant indiferent
III	Săruri ale combinațiilor complexe interne cu cationi organici *(MeR)B*	1. *B R* 2. *B A* 3. coprecipitant indiferent
IV	Combinații complexe interne	Coprecipitant indiferent
V	Combinații chimice coloidale (tanant *Me*)	Tanin *B*

Me = element ce coprecipită
X = SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-
y = piridină, fenantrolină
R = reactiv organic
B = cation organic
A = anion organic

Mecanismul coprecipitării chelaților organici pe colectori organici nu este bine elucidat. După unii cercetători [2, 5, 6] procesele de coprecipitare s-ar asemăna cu procesele de extracție ale complecșilor chelați cu deosebirea că în cazul coprecipitării se poate vorbi de o „extracție în fază solidă". Din acest motiv s-ar putea ca factorii ce influențează extracția chelaților metalici să influențeze și coprecipitarea lor.

Pornind de la această premisă s-a cercetat coprecipitarea unor chelați formați prin interacțiunea ionilor de Pd(II) cu anilide ale acizilor tioglicolic, 1- și 2-mercaptopropionic.

Chelații paladiului cu acești trei reactivi au fost cercetați într-o lucrare anterioară și folosiți pentru determinarea spectrofotometrică a paladiului [7].

$C_6H_5-NH-CO-CH_2-SH$

Anilida acidului tioglicolic

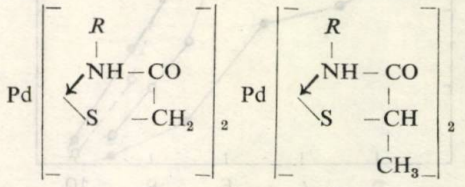
$C_6H_5-NH-CO-CH(CH_3)-SH$

Anilida acidului 1-mercaptopropionic

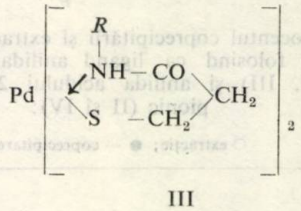
$C_6H_5-NH-CO-CH_2-CH_2-SH$

Anilida acidului 2-mercaptopropionic

Structurile propuse pentru chelații paladiului sînt date în formulele I, II și III [7].



I II



III

Se observă formarea unor cicluri pentagonale I și II și a unui ciclu hexagonal III.

Drept colectori indiferenți pentru coprecipitarea chelaților s-au ales fenolftaleina și β-naftolul.

Partea experimentală și discuții

În general, tehnica de coprecipitare a chelaților metalici pe colectori organici indiferenți este simplă. La soluția elementului de cercetat se adaugă agentul de chelare și se reglează *p*H-ul corespunzător. În această etapă, de obicei nu se observă formarea precipitatului deoarece concentrația ionilor din soluție se găsește sub limita valorii produsului de solubilitate. Se adaugă apoi soluția coprecipitantului în concentrație variabilă și se agită. Precipitatul colector împreună cu soluția conținînd urmele de chelați se lasă în contact un timp oarecare. Precipitatul care se

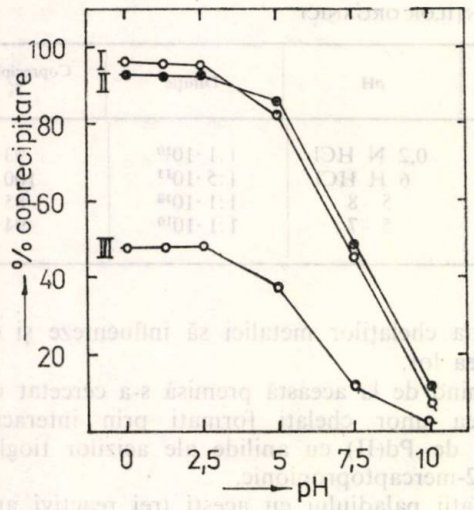


Fig. 1. Procentul coprecipitării chelaților paladiului, în funcție de natura ligandului folosit și *p*H:

I — anilida acidului 1-mercaptopropionic; *II* — anilida acidului tioglicolic; *III* — anilida acidului 2-mercaptopropionic.

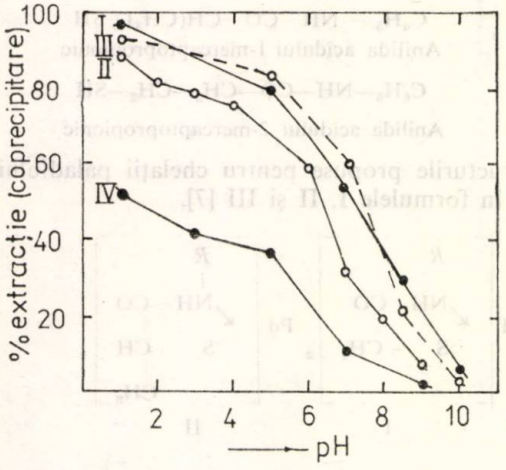


Fig. 2. Procentul coprecipitării și extracției chelaților paladiului folosind ca ligand anilida acidului tioglicolic (I, III) și anilida acidului 2-mercaptopropionic (II și IV):

○ extracție; ● — coprecipitare.

formează se filtrează, se spală, se arde analizîndu-se în cenușă conținutul în element-urmă.

Pentru găsirea condițiilor optime de coprecipitare s-au cercetat următorii factori:

— natura și concentrația agentului de complexare;
— natura și concentrația colectorului adăugat;
— timpul de coprecipitare;
— *p*H-ul optim de coprecipitare.

Aceste date s-au corelat cu cele obținute la extracția chelaților paladiului cu reactivii menționați.

S-au preparat soluții-standard de $PdCl_2$ care să conțină 1 μg Pd/ml și soluții-standard de anilide ale acizilor tioglicolic, 1-, și 2-mercaptopropionic în alcool etilic. Sinteza și purificarea acestor compuși a fost descrisă într-o lucrare anterioară [7].

Soluțiile de fenolftaleină și β-naftol s-au preparat prin solvire în alcool etilic.

Modul de lucru

La 100 ml soluție apoasă, conținînd între 1—10 μg Pd/ml, se adaugă complexantul în așa fel încît raportul Pd:R să varieze de la 1:10 la 1:100. Se reglează *p*H-ul corespunzător. Se adaugă soluția colectorului indiferent în diferite concentrații. Precipitatul colector indiferent se lasă să stea în contact cu soluția chelatului un anumit interval de timp. Se filtrează pe hîrtie de filtru bandă albă, se spală precipitatul cu apă distilată. Precipitatul obținut se usucă și se arde. Reziduul rămas se reia cu o soluție de H_2SO_4. Din această soluție paladiul s-a determinat prin spectrofotometria de absorbție atomică și pe cale spectrofotometrică[7], calculîndu-se procentul coprecipitării.

Influența naturii ligandului și *p*H-ului

Din figura 1 se observă că procentul coprecipitării chelaților de paladiu pe colector indiferent depinde de natura ligandului folosit. Astfel, cel mai ridicat procent al coprecipitării se obține în cazul folosirii anilidei acidului tioglicolic și a anilidei acidului 1-mercaptopropionic. La folosirea ca ligand a anilidei acidului 2-mercaptopropionic procentul coprecipitării este destul de redus, aproximativ 50% față de 96—98% cît se obține pentru cei doi liganzi amintiți. Se observă, de asemenea, că procentul coprecipitării scade cu creșterea *p*H-ului, dar rămîne constant într-un interval de *p*H destul de mare (0—2,5) ceea ce constituie un avantaj deosebit, ținînd seama că, în mediul acid, numărul ionilor capabili de a forma chelați cu reactivii cercetați scade.

Interesant de remarcat că domeniul optim de *p*H pentru coprecipitarea chelaților de paladiu coincide cu domeniul optim de fomare și extracție al acestora. În figura 2 sînt redate curbele de coprecipitare și extracție ale chelaților formați prin interacțiunea ionilor de paladiu cu anilida acidului tioglicolic și anilida acidului 1-mercaptopropionic.

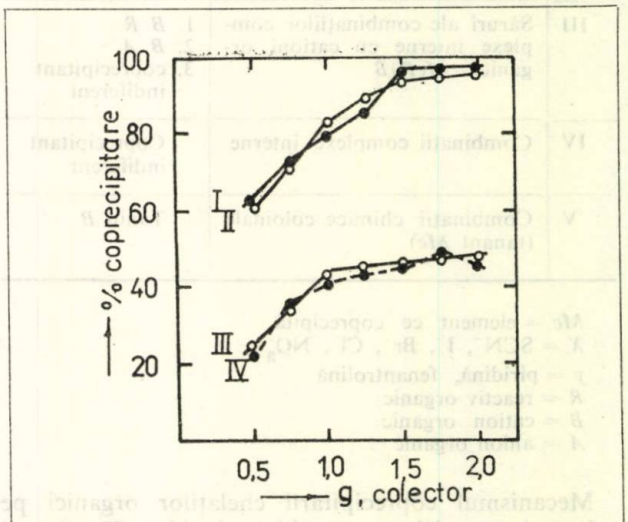


Fig. 3. Procentul coprecipitării în funcție de natura și cantitatea colectorului folosit:

I — anilida acidului tioglicolic-Pd, colector-fenolftaleina; *II* — anilida acidului tiooglicolic Pd-colector β-naftolul; *III* — anilida acidului 2-mercaptopropionic-Pd — colector fenolftaleina; *IV* — anilida acidului 2-mercaptopropionic-Pd, colector — β-naftolul.

Influența naturii și concentrației colectorului indiferent

Experiențele au arătat că atît la folosirea fenolftaleinei, cît și a β-naftolului, în calitate de colectori indiferenți, procentul coprecipitării este același (fig. 3). În schimb cantitatea de colector folosit influențează asupra procentului coprecipitării, ea fiind maximă la folosirea a 1—2,5 g colector.

Influența concentrației ligandului și paladiului

În afară de factorii amintiți, procesul coprecipitării depinde și de excesul de ligand folosit. Din figura 4 reiese că cu cît acest exces este mai ridicat, cu atît procentul coprecipitării crește, maximul procentului de coprecipitare obținîndu-se la un raport Pd:R = = 1:30 în cazul anilidei acidului 1-mercaptopropionic, 1:35 în cazul anilidei acidului tioglicolic și 1:50 pentru anilida acidului 2-mercaptopropionic. La mărirea în continuare a raportului Pd:R procentul coprecipitării se menține constant. Procentul coprecipitării nu depinde de concentrația paladiului între aceste limite. De exemplu, se pot coprecipita complet concentrații de paladiu ce se găsesc în soluții între 0,5—250 μg Pd/100 ml (tabelul 4).

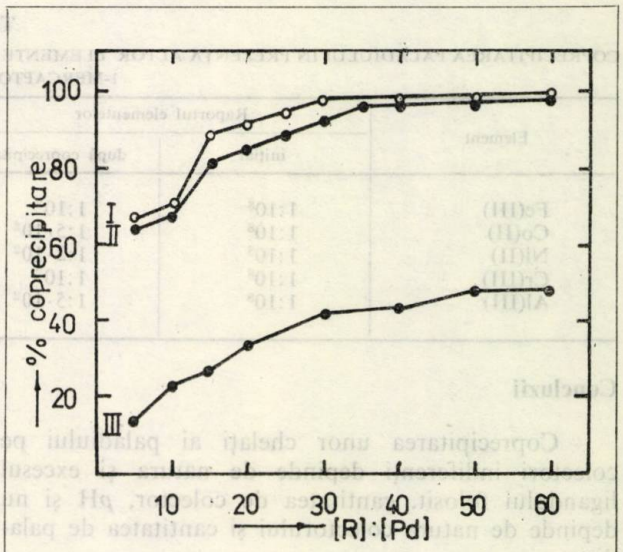


Fig. 4. Procentul coprecipitării în funcție de raportul ligand—paladiu:

I — anilida acidului *1*-mercaptopropionic; *II* — anilida acidului tioglicolic; *III* — anilida acidului *2*-mercaptopropionic.

Tabelul 4

PROCENTUL COPRECIPITĂRII ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA PALADIULUI (PD-ANILIDA ACIDULUI 1-MERCAPTOPROPIONIC COLECTOR FENOLFTALEINA)

Concentrația Pd, μg/100 ml	Coprecipitare, %	Concentrația Pd, μ g/100 ml	Coprecipitare, %
0,5	98,7	10,0	97,9
1,0	96,9	25,0	96,8
2,0	97,5	100,0	96,2
4,0	97,8	250,0	95,4

Coprecipitarea chelaților paladiului se poate corela și cu alte caracteristici spectrale așa după cum reiese din tabelul 5.

Din datele tabelului 5 se observă că există o strînsă legătură între procentul extracției, coeficientul molar de absorbție, constanta de stabilitate și procentul coprecipitării. Se observă că nu numai procentul extracției este hotărîtor în a aprecia coprecipitarea chelaților respectivi, dar și valorile diferite pentru coeficienții molari de absorbție și constantele de stabilitate pot da indicații asupra procentului coprecipitării. Cu cît constantele de stabilitate ale chelaților sînt mai mari, cu atît coprecipitarea acestora pe colectori indiferenți va fi mai intensă.

Coprecipitarea paladiului în prezența altor elemente

Coprecipitarea chelaților de paladiu pe colectori indiferenți a fost efectuată și în prezența unor elemente care, eventual, ar putea jena separarea și determinarea paladiului. În acest scop s-a încercat coprecipitarea complecșilor de paladiu pe β-naftol în prezența următoarelor elemente: Fe(III), Cd(II), Ni(II), Pt(II), Rh(III), Cr(III), Al(III), Ru(IV), Os(IV).

Aceste elemente nu stînjenesc determinarea spectrofotometrică a paladiului cu anilida acidului 1-mercaptopropionic, dacă raportul Pd:E este în jurul valorii 1:1000 [7].

Din datele tabelului 6 rezultă că coprecipitarea urmelor de paladiu nu este afectată de un exces de 10^7—10^8 ori din elementele menționate. Doar Rh(III) coprecipită alături de Pd în aceleași condiții de lucru.

Tabelul 5

CARACTERISTICELE SPECTRALE ALE COMBINAȚIILOR PALADIULUI

Complex	$\lambda_{max.}$, nm	$\varepsilon_{max.}$	Domeniul de formare și extracție	Constanta de stabilitate	Extracție, %	Coprecipitare, %
Pd-anilida acidului tioglicolic	370	8 000	0,1—1,5 N HCl	$0{,}19 \cdot 10^6$	96,0	97,5
Pd-anilida acidului 1-mercaptopropionic	405	12 500	0,1—1,5 N HCl	$0{,}23 \cdot 10^5$	98,5	98,0
Pd-anilida acidului 2-mercaptopropionic	400	5 400	0,1—1,5 N HCl	$0{,}38 \cdot 10^5$	89,0	52,9

Tabelul 6

COPRECIPITAREA PALADIULUI ÎN PREZENȚA ALTOR ELEMENTE (COLECTOR β-NAFTOL, AGENT DE COMPLEXARE ANILIDA ACIDULUI 1-MERCAPTOPROPIONIC, $pH=1$)

Element	Raportul elementelor		Element	Raportul elementelor	
	inițial	după coprecipitare		inițial	după coprecipitare
Fe(III)	$1:10^8$	$1:10^2$	Pt(II)	$1:10^7$	$1:5\cdot10^2$
Co(II)	$1:10^8$	$1:5\cdot10^2$	Os(IV)	$1:10^7$	$1:10^2$
Ni(II)	$1:10^8$	$1:2\cdot10^2$	Ru(V)	$1:10^7$	$1:10^2$
Cr(III)	$1:10^8$	$1:10^2$	Rh(III)	$1:10^7$	$1:10^5$
Al(III)	$1:10^8$	$1:5\cdot10^2$	Ir(III)	$1:10^7$	$1:10^2$

Concluzii

— Coprecipitarea unor chelați ai paladiului pe colectori indiferenți depinde de natura și excesul ligandului folosit, cantitatea de colector, pH și nu depinde de natura colectorului și cantitatea de paladiu.

— S-a arătat că factorii care influențează extracția chelaților de paladiu influențează în aceeași măsură procesul de coprecipitare.

— Există o strînsă corelație între caracteristicele spectrale, stabilitatea complecșilor de paladiu și eficiența coprecipitării.

— Folosind coprecipitarea paladiului sub forma complexului cu anilida acidului tioglicolic și 1-mercaptopropionic pe colectori indiferenți se pot separa și concentra urme de paladiu, în prezența unor elemente interferente.

Bibliografie

1. MITCHEEL, R. L., SCOTT R. O. J. Soc. Chem. Ind. **66**, 1947, p. 330
2. KUZNEȚOV, V. I. Zh. Analit. Kim., 9, 1954. p. 199
3. PICKETT, E. E., HANKINS B. E., Anal. Chem., 30, 1958, p. 47
4. MIASOEDOVA, G. V., Zh. Anal. Kim., 21, 1966, p. 598
5. HERBERT, V. WEISS, WILLIAN H. SCHIPMAN., Analyt. Chem., 34, nr. 8, 1962, p. 1010
6. KUZNEȚOV, V. I., MARUGIN V. A., Zavod. laboratoria, 1, 1970, p. 1279
7. NACU, AL., NACU D., Rev. Chim. 28, nr. 11, 1977, p. 1099

Intrat în redacție 16.VIII.1979

* * *

recenzie

M. SATRIANA: Unconventional Natural Gas. Resources, Potential and Technology. **Gazul natural neconvențional. Resurse, potențial și tehnologie.** Ed. Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1980, 358 pag.

Această lucrare este volumul nr. 56 din seria „Energy Technology Review" editată de N.D.C. Subiectul se încadrează în tematica generală de mare actualitate privind studiile de punere probabilă în exploatare a unor depozite energetice considerate în trecut ineficiente, în cazul de față, sursele neconvenționale de gaze naturale. În S.U.A, aceste surse sînt:

— mici bazine gazeifere, cum ar fi bazinele Uinta, Piceance, Green River și San Juan;

— argile devoniene din bazinul Appalachian și din alte bazine devoniene mississippiene;

— gaze din mine carbonifere;

— acumulările din acviferul Golfului Coastei Mexicului (Gulf Coast).

În volum se face o prezentare detaliată a resurselor, potențialelor și metodelor de fracturare folosite pentru eliberarea și recuperarea gazelor naturale din fiecare dintre aceste surse neconvenționale. Subiectele sînt tratate în opt capitole, dintre care primul oferă o cuprindere generală, de ansamblu, a celor patru surse menționate. În următoarele patru capitole, fiecare sursă este amplu prezentată. În ultimele trei capitole se expun rezultatele studiilor de cercetare—dezvoltare în cazul bazinelor gazeifere mici și al argilelor devoniene.

Capitolul referitor la bazinele gazeifere mici conține următoarele părți principale: tipurile și proprietățile acestor formațiuni geologice, tehnologiile pentru stimularea eliberării și recuperării gazelor, estimarea potențialului acestor surse, strategiile de cercetare—dezvoltare etc. Sînt prezentate numeroase date geologice și proprietăți interesînd activitatea de forare-exploatare.

Urmează capitolul privind gazele naturale din argilele devoniene, în care se expun date și informații asupra resurselor (extinderea geografică, originea, grosimea, compoziția etc.), caracteristicilor generale ale acestor bazine, și potențialului economic. Bazinele devoniene din care se pot extrage gaze naturale, au o porozitate de numai 4%, în contrast cu zăcămintele comune de gaze naturale sau țiței, care au porozități de 8—30%. Din această cauză, permeabilitatea bazinelor devoniene este foarte mică, punînd probleme dificile în exploatare și în evaluarea potențialului de gaze naturale. Din bazine argiloase devoniene se obțin gaze naturale prin peste 200 de sonde și se intenționează extinderea ariei de producție economică. Minele de cărbuni ca surse de gaze naturale (care conțin peste 90% metan) sînt prezentate în capitolul 4, subiectele principale fiind: date mai de mult cunoscute (conținutul în metan, compoziția chimică, estimarea volumului de gaze), cerințe pentru comercializarea acestor gaze (conținut de gaze anorganice, umiditate etc.), tehnologia recuperării gazelor din straturile de cărbuni, considerații ecologice, evaluarea potențialului din zăcămintele de cărbuni care pot sau nu pot fi extrași prin minierit, rezumatul unui program de cercetare—dezvoltare. Doar o singură companie minieră recuperează și vinde metan provenit din mine de cărbuni.

Cea de-a patra sursă neconvențională de gaze naturale, acumulările din acviferul Golfului Coastei Mexicului, este prezentată în următorul capitol. Evaluarea potențialului acestei surse se face în funcție de volumul formațiunii, admițînd o dizolvare a metanului la saturație, cunoscînd temperaturile, presiunile, salinitățile apelor în cauză. Acest capitol conține numeroase date geologice, de foraj—exploatare, un studiu economic, toate la nivelul actual al cunoașterii subiectului.

În ultimele trei capitole ale lucrării se arată rezultatele studiilor de cercetare—dezvoltare, a tehnologiei de forare, fracturare și exploatare a bazinelor gazeifere de extindere mică și al argilelor devoniene. Lucrarea este deosebit de utilă prin însăși subiectul particular, de actualitate și perspectivă. Prin stadiul actual al intențiilor de valorificare a acestor surse neconvenționale de gaze naturale, conținutul lucrării se referă în cea mai mare parte la laturile geologică, de foraj-extracție și economică. Lucrarea oglindește necesitatea participării reunite a specialiștilor în știință, (mai ales în acest caz) tehnologie și economie, în vederea soluționării problemelor privind introducerea în circuitul energetic a gazelor naturale din surse neconvenționale, de mai mică extindere și, în mare măsură, unice. Prin asociație, o bună parte din cuprinsul lucrării poate fi util rezolvării unor probleme similare, localizate în alte zone.

I. OPRIȘ

scurte comunicări

ALEXANDRU CHIRIȚĂ, ILEANA CHIRIȚĂ, ALEXANDRU MISSIR

Noi tioureide N-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)—benzoic

Cercetările anterioare ale autorilor [1—3] au arătat importanța grefării grupării tioureidice —NH—CS—NH— pe diferite structuri. S-au obținut mai multe clase de compuși care s-au dovedit a avea acțiune hipocolesterolemiantă și de scădere a metabolismului bazal [4, 5]. De altfel, unii derivați de tiouree sînt medicamente cu acțiune tuberculostatică, fungistatică etc. [6—8].

În prezent sulfonamidele fac parte din medicamentele de bază ale chimioterapiei moderne. Gruparea sulfonamidică, $-SO_2-NH-$, mono sau disubstituită cu radicali aromatici, este prezentă în molecula unor medicamente cu acțiune bacteriostatică și bactericidă, dar și diuretică, hipoglicemiantă etc. [9—13].

Din aceste motive, autorii și-au propus să obțină noi N-aciltioureide-N′-mono- și disubstituite, sintetizînd 13 noi *p*-(fenilsulfonamido)-benzoiltioureide, după următoarea schemă generală de sinteză:

$$R-COOH \xrightarrow{SOCl_2} R-COCl \xrightarrow{NH_4SCN} /R-C(=O)-N=C=S/ \xrightarrow{HNR'R''} \rightarrow R-C(=O)-NH-C(=S)-NR'R''$$

în care:

R este $H_5C_6-SO_2NH-C_6H_4-(p)$;

R′ — H, alchil, aralchil;

R″ — alchil, aralchil.

Metoda de sinteză folosită pentru obținerea noilor tioureide este o adaptare a unei tehnici menționate în literatura de specialitate [14].

Partea experimentală

Acidul p-(fenilsulfonamido)-benzoic s-a preparat prin condensarea benzensulfoclorurii (2 moli) cu acidul *p*-aminobenzoic (1 mol) în soluție apoasă de carbonat de potasiu 10 g %. S-a obținut un compus cristalizat, alb, cu p. t. = =206—208°C.

Clorura acidului p-(fenilsulfonamido)-benzoic s-a sintetizat prin metoda clasică tratînd acidul cu clorură de tionil în exces, ca reactiv de clorurare și mediu de reacție, la temperatura de fierbere. După cristalizare din cloroform anhidru s-a obținut un compus cristalizat, alb, cu p. t. = 148°C.

p - (Fenilsulfonamido) - benzoiltioureidele substituite s-au obținut prin următoarea tehnică generală de lucru: se dizolvă clorura acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic (0,01 moli) în 25 ml acetonă anhidră, la temperatura camerei; se adaugă tiocianatul de amoniu (0,01 moli) și se refluxează ușor timp de 30 min. Rezultă *p*-(fenilsulfonamido)-benzoilizotiocianatul, care, fără a fi izolat, se tratează în continuare cu aminele alifatice sau alchil-aromatice (primare sau secundare) corespunzătoare (0,01 moli) și se continuă refluxarea încă 30 min. Precipitatul format se toarnă în apă rece și se lasă 24 ore la temperatura camerei. După esorare, uscare și cristalizare din diferiți solvenți, se obțin compuși puri, sub formă de cristale de culoare albă sau slab-gălbuie, cu randamente care variază între 45 și 60%. (tabelul 1).

Toți compușii sînt insolubili, la rece sau la cald, în apă, eter etilic, cloroform, benzen și solubili la rece în alcool etilic, acetonă și dimetilformamidă.

Pentru dovedirea structurii noilor compuși s-au efectuat:

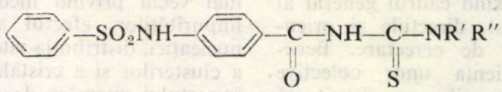
a. Determinările cantitative ale elementelor componente, a căror rezultate, menționate în tabelul 2, se încadrează în limitele erorilor experimentale admise.

b. Analiza spectrală în IR, efectuată prin tehnica pastilării în bromură de potasiu, la un spectrofotometru tip UR 10.

De exemplu, în spectrograma compusului nr. VIII au fost puse în evidență benzile caracteristice principalelor grupări prezente în moleculă, și anume: 3200 cm^{-1} (vibrație NH amidă secundară), 2960 cm^{-1} și 2 880 cm^{-1} (vibrație legătură CH nucleu aromatic), 1650 cm^{-1} (vibrație grupare C=O amidă secundară), 1 540 cm^{-1} (vibrație legătură C=C nucleu aromatic), 1 455 cm^{-1} (vibrație legătură grupare CH_3 catenă alifatică suprapusă cu vibrația legăturii $-CH_2-$), 1350 cm^{-1} și 1170 cm^{-1} (vibrație grupare $-SO_2-$), 1260 cm^{-1}, 1050 cm^{-1} și 1030 cm^{-1} (vibrația legăturii C—H) nucleu aromatic *p*-disubstituit, suprapusă peste vibrația nucleu monosubstituit), 1100 cm^{-1} (vibrație grupare *n*-C_4H_9) 770 cm^{-1} (vibrație legătură C=S tioamidă), 765 cm^{-1}, 730 cm^{-1} și 695 cm^{-1} (vibrație nucleu aromatic monosubstituit).

Tabelul 1

NOI TIOUREIDE ALE ACIDULUI *p*-(FENILSULFONAMIDO)-BENZOIC



Nr. compus	*R′*	*R″*	Rdt. %	P.t. °C	Solvent de cristalizare
I	H	*n*-C_3H_7	56	184	*n*-propanol
II	H	izo-C_3H_7	52	181	*n*-propanol
III	H	*n*-C_4H_9	55	184	*n*-propanol
IV	H	izo-C_4H_9	55	160	*n*-propanol
V	C_2H_5	C_2H_5	46	151	*n*-propanol
VI	*n*-C_3H_7	*n*-C_3H_7	45	159	*n*-propanol
VII	izo-C_3H_7	izo-C_3H_7	48	201	*n*-propanol
VIII	*n*-C_4H_9	*n*-C_4H_9	50	156	izo-propanol
IX	izo-C_4H_9	izo-C_4H_9	45	169	izo-propanol
X	H	$CH_2C_6H_5$	46	195	etanol-acetonă (1 : 1)
XI	$CH_2C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$	45	174	izo-propanol
XII	H	$(CH_2)_2C_6H_5$	48	176	*n*-butanol
XIII	H	C_6H_{11}	50	174	izo-propanol

Dr. farm. ILEANA CHIRIȚĂ și farm. ALEXANDRU MISSIR, Facultatea de farmacie — București.
Dr. farm. ALEXANDRU CHIRIȚĂ, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — București.

Tabelul 2

Nr. compus	Formula brută	Analiza cantitativă °/g			
		C %	H %	N %	S %
I	$C_{17}H_{19}N_3O_3S_2$	54,11/54,40	5,07/5,32	11,30/10,96	17,00/17,20
II	$C_{17}H_{19}N_3O_3S_2$	54,11/54,35	5,07/5,29	11,30/11,45	17,00/16,90
III	$C_{18}H_{21}N_3O_3S_2$	55,22/55,34	5,41/5,55	10,73/10,50	16,38/16,10
IV	$C_{18}H_{21}N_3O_3S_2$	55,22/55,10	5,41/5,20	10,73/10,56	16,38/16,50
V	$C_{18}H_{21}N_3O_3S_2$	55,22/55,50	5,41/5,69	10,74/11,03	16,38/16,70
VI	$C_{20}H_{25}N_3O_3S_2$	57,25/57,13	6,06/6,24	10,02/9,84	15,28/15,50
VII	$C_{20}H_{25}N_3O_3S_2$	57,25/57,37	6,06/6,28	10,02/10,18	15,28/15,40
VIII	$C_{22}H_{29}N_3O_3S_2$	59,03/59,20	6,53/6,88	9,39/9,42	14,33/14,10
IX	$C_{22}H_{29}N_3O_3S_2$	59,03/59,26	6,53/6,75	9,39/9,26	14,33/14,65
X	$C_{21}H_{19}N_3O_3S_2$	59,27/59,05	4,50/4,37	9,88/9,68	15,07/15,22
XI	$C_{28}H_{25}N_3O_3S_2$	65,22/65,03	4,89/4,67	8,15/8,28	12,44/12,23
XII	$C_{22}H_{21}N_3O_3S_2$	60,11/59,88	4,82/4,47	9,56/9,45	14,59/14,35
XIII	$C_{20}H_{23}N_3O_3S_2$	57,53/57,33	5,55/5,32	10,06/9,86	15,36/15,20

Bibliografie

1. MISSIR, AL., MIU, C. şi CIONGA, E., Farmacia, **25**, nr. 2, 1977, p. 123
2. MISSIR, AL., ZOTA, V. şi NEACŞU, M. Farmacia, **26**, nr. 3, 1978, p. 183
3. SOARE J., MISSIR AL., CHIRIŢĂ I., ZOTA, V. şi NEACŞU, M., Farmacia, **27**, nr. 4, 1979. p. 211.
4. CRISTEA, E., MISSIR, AL. şi CONSTANTINESCU, I., Farmacia, **26**, nr. 4, 1978, p. 245
5. CRISTEA, E., MISSIR, AL., RIZEA, V. şi NICHIFOR M., Farmacia, **27**, nr. 2, 1979, p. 91,
6. BUU-HOI N. P., Bull. Soc. Chim. Fr., 1962, p. 2154
7. AEBI, A., Brevet englez nr. 970414, 1964
8. CIONGA, E. şi AVRAM, L., Medicamente chimioterapice. Ed. Dacia, 1978.
9. MICHAILOVSKI, AL., Brevet S.U.A. nr. 3927086, 1975.
10. * * * Brevet englez nr. 1193917, 1970
11. BILLMAN, J. H. şi SCHMIDALL, R. L., J. Pharm. Sci, **59**, nr. 8, 1970, p. 1191.
12. CIBERIA, V. J., SEUEN, A. J. şi GRACIA, R. C. An Quim., **75**, nr. 9—10, 1979, p. 768, cf. C.A., **92**, 1980, 94023 j.
13. MEHTA, J. K şi PARIKH, A. J., J. Inst. Chem. (India), **51**, nr. 2, 1979, p. 60, cf. C.A. **92**, 1980, 6194 n.
14. DURANT, S. J., SMITH, G. N., SPICKETT, R. G. W. şi WRIGHT S. H. B., J. Med. Chem., 1966, p. 26.

Intrat în redacţie: 6.II.1981

Lucrările celui de-al optulea simpozion internaţional de cristalizare industrială, septembrie 1981, Budapesta, Ungaria

Cel de-al optulea simpozion internaţional de cristalizare industrială, organizat de Federaţia Europeană de Inginerie Chimică a continuat tradiţia întîlnirilor trienale a cercetărilor din domeniul teoriei şi practicii proceselor de cristalizare din soluţii. Reunind participanţi din 15 ţări, simpozionul a constituit o trecere în revistă a celor mai recente probleme cu care este confruntată cercetarea fundamentală şi aplicativă din acest domeniu, deosebit de activ ca extindere şi diversitate a subiectelor abordate.

Lucrările simpozionului au fost grupate în 5 secţiuni de comunicări: Cercetări fundamentale în cristalizare, Nucleaţia secundară, Rolul impurităţilor şi al adaosurilor în procesele de cristalizare, Modelarea procesului şi proiectarea cristalizoarelor, Cristalizarea industrială, la care s-a adăugat şi sesiunea poster cuprinzînd 72 lucrări.

Fiecare sesiune a fost precedată de un review asupra lucrărilor publicate în ultimii trei ani, fixînd cadrul general al subiectului abordat, direcţiile şi orientările obiectivelor de cercetare. Beneficiind de experienţa unor colective consacrate, review-urile au reuşit să ofere nu numai o imagine sistematizată a rezultatelor deja publicate, ci, şi un sistem de referinţă pentru comunicările ulterioare. Astfel, lucrarea „Efectul istoriei termice a soluţiei asupra nucleaţiei omogene" (A. Chernov-U.R.S.S.) a reuşit să evidenţieze principalele aspecte legate de asocierile moleculare din soluţiile suprasaturate, formarea complecşilor, fluctuaţiile vitezelor de creştere, insistînd în mod deosebit asupra rolului solventului asupra structurii clusterilor subcritici. Importanţa acestui subiect este subliniată de faptul că alte şapte lucrări au fost consacrate aceleiaşi probleme, abordîndu-se acele aspecte ale proceselor de cristalizare care nu pot fi explicate cu mijloacele teoriilor termodinamice ale nucleaţiei. De altfel, întreaga secţiune de cercetări fundamentale a cuprins numai comunicări asupra controlului nucleaţiei omogene atît în sisteme continue cît şi în sisteme discontinue, la scară de laborator şi la scară industrială. Nucleaţia secundară, ca principal mecanism de formare a particulelor în cristalizoarele industriale, a făcut obiectul a 6 comunicări cuprinse în secţiunea a doua a simpozionului. Noţiunile de nucleaţie reală şi nucleaţia efectivă, microatriţie, strat semiorganizat, contact prin impact sau alunecare, forţă de forfecare la suprafaţa activă a cristalului au fost redefinite în lectura plenară a sesiunii (M. A. Larson, S.U.A.), ca rezultat al extinderii cercetărilor experimentale la un număr mare de sisteme, inclusiv la sisteme conţinînd mai mulţi electroliţi (R. W. Rousseau şi M. S. Yin, S.U.A.). Lucrările asupra rolului impurităţilor şi al adaosurilor (secţiunea a treia lectura plenară: G. D. Botsaris-S.U.A.) au avut ca subiect clarificarea unor probleme mai vechi privind incorporarea microimpurităţilor, efectul aditivilor asupra nucleaţiei, distribuţia vitezelor de creştere a clusterilor şi a cristalelor, modificarea raportului vitezelor de nucleaţie şi creştere. Cele 16 lucrări urmărind purificarea sau cristalizarea substanţelor pure în prezenţa aditivilor şi a impurităţilor, prezentate la sesiunea poster, pot fi considerate ca aparţinînd aceluiaşi subiect. Deşi numărul de lucrări comunicate (sau publicate în ultimii ani) este relativ ridicat, se pare că perspectivele de aplicare a rezultatelor la scară industrială sînt încă insuficient exploatate. Datele cinetice necesare şi particularităţile etapelor de proiectare a cristalizoarelor industriale sînt analizate în reviewul secţiunii a patra a simpozionului (J. Nyvlt, Cehoslovacia). Celelalte 10 lucrări abordează tematici legate de modelarea matematică a diverselor tipuri de cristalizoare, efectul geometriei şi dimensiunii cristalizorului experimental asupra datelor necesare în proiectare, precum şi de verificarea modelelor matematice pe cristalizoare pilot sau semiindustriale.

Ultima sesiune a simpozionului, avînd ca subiect experienţa în cristalizarea industrială, a atras atenţia prin accentul pus pe aspectul energetic al selecţiei cristalizoarelor industriale (W. Wolhlk — R.F.G.). Aplicabilitatea diverselor tipuri de cristalzoare în scopuri particulare (cristalizarea anumitor substanţe chimice), cinetica procesului şi performanţele aparatelor industriale, precum şi examinarea sistemelor globale de cristalizare (reactor-evaporator cristalizor-filtru) au fost subiecte comune celor 8 lucrări ale secţiunii a cincea. Numeroase lucrări din sesiunea poster au abordat sub diferite aspecte practica şi teoria proceselor industriale. Pentru a ilustra diversitatea subiectelor prezentate, pot fi citate lucrări referitoare la funcţionarea şi optimizarea fazei de cristalizare în procesele de fabricare a clorurii de potasiu, carnalitului, acidului monoclor acetic, fosfatului de uree, acidului fosforic, zahărului, etc. Alte subiecte cu caracter mai general acoperă domenii ca: simularea funcţionării cristalizoarelor, transferul termic şi încrustarea suprafeţelor de transfer, proiectarea cristalizoarelor, hidrodinamica şi stabilitatea funcţionării aparatelor industriale.

Prin problemele ridicate în comunicările ştiinţifice şi prin contribuţia participanţilor, lucrările simpozionului au constituit un prilej de îmbogăţire a expertizei ştiinţifice şi de impulsionare a cercetărilor în acest domeniu, încă puţin cunoscut al ingineriei chimice. Aşa cum s-a subliniat în numeroase lucrări comunicate, ceea ce face dificilă analiza proceselor de cristalizare, nu este lipsa imaginaţiei sau a suportului matematic, ci lipsa unor date experimentale sigure.

L. FILIPESCU

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe în utilizarea gazelor naturale

În ultimii ani, pe plan mondial, gazele naturale au ocupat o pondere tot mai mare în gama de resurse energetice.

Astfel, în țările vest-europene, ponderea gazelor naturale în consumul total de materii prime energetice a crescut de la 2%, în anul 1960, la 17%, în anul 1979. În S.U.A., ponderea gazelor naturale în consumul total de materii prime energetice a crescut de la 14%, în anul 1960, la 32%, în anul 1979.

Extinderea continuă a utilizării gazelor naturale s-a datorat, pe de o parte, faptului că prețul lor a rămas inferior celui al țițeiului, pentru un același efect util, iar pe de altă parte, faptului că ele sînt combustibili curați, produsele de ardere nefiind atît de poluante ca cele ce rezultă, de exemplu, prin arderea cărbunilor. Consumul total de gaze naturale al țărilor vest-europene din anul 1979 a atins un echivalent de țiței de 178 mil. t, din care 87% reoprezintă cantitatea extrasă din resurse interne, și numai 23% cea din import. În perspectivă, se prevede o extindere a importului de gaze naturale, paralel cu extinderea consumului acestora.

Transportul gazelor naturale prin rețele de conducte este foarte eficient. Astfel, printr-o conductă cu un diametru de 1 200 mm și o presiune de regim de 80 at, se transportă de 20 de ori mai multă energie decît pe o linie electrică aeriană de 380 kV. De altfel, în țările vest-europene, în anul 1979, cu ajutorul rețelei de conducte de gaze existentă s-a transportat de două ori mai multă energie decît pe liniile electrice aeriene din aceleași țări. Transportul prin conductă al gazelor de la producători pînă la punctul de consum prezintă în condițiile actuale și alte avantaje. În cazul în care gazele sînt utilizate în vederea obținerii de căldură, dacă sînt arse la locul de consum, randamentul energetic este de 75—83%, în timp ce dacă sînt arse la locul de extracție și căldura este transformată în energie electrică randamentul energetic este de 33%. Dacă la aceasta se mai adaugă și pierderile de energie în timpul transportului pe rețea, rezultă că randamentul energetic final la transformarea energiei electrice în căldură, față de conținutul energetic al gazelor naturale, este de 32%. O îmbunătățire a randamentului energetic în valorificarea gazelor naturale constă în folosirea lor pentru obținerea simultană a energiei electrice și a aburului, situație în care randamentul energetic global este de 65%.

Pe linia îmbunătățirii randamentelor energetice s-au înregistrat noi progrese. Astfel, prin folosirea energiei electrice obținută prin arderea gazelor naturale la acționarea unei pompe de căldură randamentul este de 100%. Dacă, însă, gazele naturale sînt folosite direct la acționarea unei pompe de căldură, randamentul energetic global gaze naturale—căldură este de 125%, iar dacă gazele naturale vin comprimate la presiunea din zăcămînt, și înainte de a fi arse pentru acționarea unei pompe de căldură se poate folosi și energia acestora prin destinderea lor printr-o turbină, randamentul global poate ajunge la 173%.

Toate aceste avantaje permit să se întrevadă posibilitatea utilizării gazelor naturale în noi sisteme energetice de foarte mare eficiență. Ținînd seamă de aceste perspective și de posibilitățile de aprovizionare cu gaze naturale, în țările vest-europene ponderea acestora în consumul total de resurse energetice se prevede a fi următoarea, %:

	1980	1985	1990
Olanda	50	40	35
Anglia	18	20	18
Belgia	23	21	19
R. F. Germania	16	18	18
Austria	15	19	19
Italia	15	19	17
Franța	13	13	12
Elveția	5	6	7
Spania	3	5	8

După cum rezultă din datele menționate atît ponderile, cît și dinamicile de consum variază foarte mult de la o țară la alta.

Astfel, în Olanda, unde zăcămintele de gaze naturale de la Groningen sînt exploatate de peste două decenii, ponderea gazelor naturale în consumul total de resurse energetice a atins 50%, dar în perspectivă, datorită tendințelor de epuizare a zăcămîntului și creșterii consumului de resurse energetice, ponderea gazelor naturale se va reduce către anul 1990 la circa 35%.

În Anglia, ponderea gazelor naturale în consumul total de resurse energetice tinde în linii mari să se mențină la același nivel în decursul actualului deceniu.

În R. F. Germania se manifestă o ușoară tendință de creștere a ponderii gazelor naturale, în condițiile creșterii consumului general de resurse energetice. Aceeași tendință se manifestă și în Franța și în Italia.

În Elveția și în Spania, care nu au împlinit încă un deceniu de cînd au început să utilizeze gazele naturale, creșterile prevăzute sînt destul de mari, dacă se are în vedere necesitatea construirii rețelelor de distribuție, atît din punctul de vedere al duratei, cît și al efortului de investiții.

După Olanda și Anglia, Norvegia a devenit cel de-al treilea mare producător, de gaze naturale, dar extinderea consumului este limitată, deoarece, datorită topografiei țării, realizarea rețelelor de transport și de distribuție implică costuri mari.

O imagine mai clară asupra evoluției consumului de gaze naturale în țările vest-europene, în perioada 1979—1990, este dată în tabelul de mai jos, în care consumul este exprimat în mil. t țiței echivalent:

	1979	1990
Consum total din care:	178	256
Belgia	9	12
R. F. Germania	46	63
Franța	21	39
Anglia	40	50
Italia	23	38
Olanda	34	34
Austria	3	7
Elveția	1	2
Spania	1	11

Pe ansamblul țărilor vest-europene, consumul efectiv de gaze naturale se apreciază că va crește în perioada 1979—1990 cu peste 43%. În anul 1979, din totalul consumului de gaze naturale, 87% provenea din zăcăminte proprii și numai 13% din import. Principalele țări exportatoare care aprovizionează cu gaze naturale țările vest-europene sînt Algeria, Uniunea Sovietică și Libia.

În anul 1990, zăcămintele proprii ale țărilor vest-europene, în premisa creșterii consumului la nivelul menționat, vor asigura numai 70% din consumul total, restul fiind acoperit din import. Printre noii exportatori figurează și Nigeria și Iranul.

Pînă la sfîrșitul acestui secol se prevede că țările vest-europene își vor extinde exploatările de pe coasta Mării Nordului, precum și exploatările submarine, întrucît rezervele totale de gaze naturale din Marea Nordului sînt estimate la 6 mrd. t echivalent țiței, ceea ce reprezintă la nivelul consumului anului 1990 o rezervă minimă pentru 25 de ani. În vederea exploatării tuturor zăcămintelor și chiar a celor de mici

dimensiuni din sectorul norvegian al Mării Nordului, se prevede realizarea unei rețele de conducte submarine care să transporte gazele pînă la rețelele subterane existente în țările vest-europene. În paralel, aceste țări au încheiat contracte de lungă durată pentru importul de gaze naturale din Uniunea Sovietică. Africa de Nord și Africa de Vest. Se proiectează totodată, realizarea de instalații pentru exportul gazelor naturale din țările Orientului Mijlociu și din regunile arctice ale Canadei.

Previziunile de lungă durată făcute la Conferința mondială a energiei indică o dublare a consumului mondial de gaze naturale în perioada 1979 — 2020, de la 1,3 mrd. t echivalent țiței, în anul 1979, la 2,7 mrd. t echivalent țiței, în anul 2020. Capacitatea de extracție și transport prevăzută pentru anul 2020 ar putea să atingă 2,9 mrd. t țiței echivalent, dacă pentru toate proiectele preconizate a se realiza se vor găsi fondurile necesare.

În ipoteza în care aceste previziuni se vor realiza, trebuie subliniat faptul că în următorii 40 de ani omenirea va consuma circa 40% din rezervele mondiale de gaze, certe și posibile.

Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că 77% din rezervele certe și 66% din rezervele posibile ale omenirii sînt amplasate în regiuni relativ accesibile în ceea ce privește transportul gazelor în principalele zone industrializate ale lumii.

În perspectiva imediată se prevede extinderea actualelor rețele de gaze naturale din țările vest-europene pentru a se putea prelua cantități de gaze tot mai mari din import.

Astfel, rețeaua de conducte prin care se transportă gazele naturale din Uniunea Sovietică în R. F. Germania se extinde și pentru aprovizionarea Elveției și a nordului Italiei, precum și a nordului Franței. În anii viitori se va realiza o adevărată rețea internațională de transport al gazelor pe continentul european. În Libia a început construirea unei conducte de gaze care, după ce va traversa Marea Mediterană, va deservi Sicilia și apoi întreaga peninsulă italiană.

Pentru transportul gazelor naturale pe mare, pe distanțe mari, acestea sînt supuse lichefierii. Prin lichefiere la o temperatură de — 161°C, 600 Nm^3 gaze naturale se reduc la 1 m^3 gaze lichefiate. Lichefierea gazelor naturale în vederea exportului a început în anul 1965 în Algeria, și apoi în Libia, pentru a fi transportate pe mare în porturile vest-europene, la distanțe cuprinse între 600 și 2 900 km.

În prezent se exportă gaze naturale lichefiate din Brunei în Japonia (4100—4 500 km), din Indonezia în Japonia (4 400—6 100 km) și din Algeria pe coasta de est a Statelor Unite (6 200 km), cea mai mare distanță de transport al gazelor naturale lichefiate atinsă fiind de 12 000 km, între Abu-Dhabi și Japonia.

Navele destinate transportului de gaze naturale lichefiate se construiesc la capacități din ce în ce mai mari. În prezent, nave cu o capacitate de transport de 130 000 m^3 gaze lichefiate sînt de uz curent, și se preconizează. construirea unor nave cu o capacitate de transport de 330 000 m^3.

O problemă încă nerezolvată în privința consumului de gaze naturale este aceea a calității acestora. Întrucît într-o țară ca R. F. Germania gazele naturale provin din diferite surse și au calități diferite, în unele cazuri ele sînt distribuite prin rețele paralele, în funcție de puterea lor calorică. Aceasta, deoarece unele instalații de ardere existente nu funcționează în condiții eficiente atunci cînd calitatea gazelor se modifică. În viitor, se preconizează, folosirea, pe de o parte, a unor instalații de ardere care să permită utilizarea unei game largi de calități, în condiții de eficiență corespunzătoare, iar pe de altă parte, a unor rezervoare subterane naturale, care să permită depozitarea acestora în perioadele de consum redus, pentru acoperirea perioadelor de vîrf.

În ceea ce privește consumul de gaze din țările vest-europene, mai trebuie făcută o mențiune, și anume, preocuparea intensă de obținere de gaze naturale substituite, rezultate prin gazificarea cărbunilor. Majoritatea cercetărilor și experimentărilor în acest domeniu au fost dirijate pe următoarele trei procedee de gazificare sub presiune: procedeul Lurgi, de gazificare în pat fix, procedeul Winkler, de gazificare în pat fluidizat, și procedeul de gazificare cu antrenare de combustibil lichid.

Guvernul R. F. Germaniei a aprobat un amplu program de gazificare și lichefiere a cărbunilor, care cuprinde, printre altele, și realizarea, pînă în anul 1985, a 11 instalații pentru gazificarea cărbunilor, care vor prelucra anual 3 mil. t cărbune brun și 5 mil. t lignit, și pentru care valoarea de investiții depășește 10 mrd. mărci.

Producția de gaze rezultată din aceste instalații va trebui integrată în rețeaua de distribuție a gazelor naturale, deși costul gazelor naturale substituite este încă superior celui al gazelor naturale.

O privire de ansamblu asupra tendințelor de dezvoltare a extracției, distribuției și consumului de gaze naturale nu poate fi încheiată fără o cunoaștere a tendințelor legate de evoluția prețurilor externe ale gazelor naturale, cu atît mai mult cu cît acestea constituie o materie primă de bază în industria chimică, indispensabilă în fabricarea amoniacului, a ureei și a metanolului, pentru a nu menționa decît cîteva dintre produsele ce se obțin în mod curent din gaze naturale. Dintr-un studiu recent publicat de revista Petroleum Economist rezultă că prețurile gazelor naturale au crescut în perioada 1975—1979 de circa două ori, deși dispersia prețurilor este foarte mare la gazele naturale, în comparație cu țițeiurile.

În ultimii ani s-a încercat o aliniere a prețului gazelor naturale cu cel al țițeiului, pe criteriul puterii calorifice, dar acest deziderat al țărilor exportatoare nu s-a realizat. Dacă se urmărește evoluția prețului mediu al gazelor naturale, se poate afirma fără prea mari erori că acesta a crescut de la 1 dolar/mil. BTU, în anul 1975 (corespunzător cu 6 dolari/baril în echivalent țiței), la 2 dolari/mil. BTU, în anul 1979 (corespunzător cu 12 dolari/baril în echivalent țiței). Prețurile-limită au variat între 0,47 și 2,07 $ /mil. BTU în anul 1975 și între 0,72 și 3,65 $/mil. BTU în anul 1979.

O altă caracteristică în ceea ce privește comercializarea gazelor naturale constă în faptul că același exportator obține prețuri foarte variate de la un consumator la altul, generate, în principal, de perioada în care s-au încheiat contractele de lungă durată. În această situație, spre deosebire de țiței, în cazul gazelor naturale nu se poate vorbi de prețuri de piață. De altfel, două treimi din totalul gazelor naturale exportate provin din patru țări: Uniunea Sovietică, Olanda, Canada și Algeria.

În costul gazelor naturale loco-consumator, o pondere foarte mare o are costul transportului, determinat de investițiile mari aferente acestei operații. Astfel, se apreciază că în prezent realizarea unui terminal pentru lichefiere, a navelor de transport și a unui terminal pentru descărcare și gazificare, cu rețeaua de conducte aferente, costă în medie 4 mrd. dolari, iar o conducă care să aprovizioneze cu gaze naturale din Iran țările vest-europene depășește 6 mrd. dolari. În comparație cu costul transportului țițeiului, costul transportului gazelor naturale apare a fi foarte mare. Astfel, în prezent, costul mediu al transportului unei barile de țiței din zona golfului în țările vest-europene este de 0,90 dolari, în timp ce transportul pe aceeași distanță al gazelor naturale, exprimată într-o barilă de echivalent țiței, este de 6,50 dolari în cazul transportului pe conductă și de 7,50 dolari în cazul transportului în stare lichefiată, cu ajutorul navelor.

În primul semestru al anului 1980, Japonia plătea pentru gazele naturale lichefiate, în condiții CIF, următoarele prețuri/mil. BTU:

5,27 dolari pentru cele din Indonezia.
5,53 dolari pentru cele din Alaska.
5,25 dolari pentru cele din Abu-Dhabi.
4,91 dolari pentru cele din Brunei.

În aceeași perioadă, S.U.A. plăteau pentru gazele naturale importate prin conductă din Canada și Mexic 4,47 dolari/mil. BTU, Anglia plătea un preț de 4,75 dolari pentru cele provenite din Norvegia, iar Austria — 3,79 dolari pentru gazele provenite din Uniunea Sovietică.

Tendințele de majorare a prețurilor cele mai disputate s-au semnalat în anul trecut în Algeria, care a cerut unei companii franceze un preț de 6,11 dolari/mil. BTU (214,80 dolari/1000 m^3) în condiții FOB, preț ce nu a putut fi acceptat.

Evoluţia preţurilor gazelor naturale exprimate în dolari/1 000 m³, conform datelor publicate de revista Petroleum Economist nr. 12/1980, este următoarea:

Preţuri FOB al gazelor naturale	1975	1976	1977	1978	1979	apr. 1980
Din U.R.S.S.în Cehoslovacia	38,32	51,3	50,6	66,10	77,35	—
Din U.R.S.S.în R. F. Germania	22,50	29,18	38,32	59,77	87,90	—
Din U.R.S.S.în Japonia	—	—	—	63,64	70,32	—
Din U.R.S.S. în Ungaria	19,7	59,0	65,40	84,75	87,90	—
Din U.R.S.S. în Bulgaria	41,1	47,5	54,2	61,9	68,60	—
Din U.R.S.S. în Polonia	39,75	40,1	54,15	74,2	79,1	—
Din U.R.S.S. în R. D. Germană	21,10	39,0	56,2	71,0	81,0	—
Preţuri CIF						
Din U.R.S.S. în Austria	48,2	49,9	65,40	86,85	95,0	—
Din U.R.S.S. în Finlanda	72,8	70,0	73,5	95,00	78,4	—
Din U.R.S.S. în Italia	19,0	20,4	25,7	37,3	40,4	—
Preţul gazelor lichefiate din Algeria în:						
Franţa	33,75	38,0	51,7	63,6	85	—
Spania	—	23,55	22,5	47,8	88	—
Anglia	32,0	32,0	34,5	35,0	40,5	100,65
S.U.A.	25,3	26,7	36,2	48,2	63,64	108,29
Din Olanda în R. F. Germania	32,7	41,13	50,28	60,83	66,81	—
Din Olanda în Franţa	37,6	40,0	55,2	64,9	76,0	—
Din Canada în S.U.A.	37,6	60,47	69,26	75,59	90,36	157,17

M.L.

Hydrol. Proc. noiembrie, 1980; Petr. Ec., dec. 1980.

În ultimii ani se remarcă tendinţa ca majoritatea ţărilor exportatoare să stabilească preţuri CIF, întrucît acesta este nivelul de preţ ce interesează pe consumatori. În anul 1980, o serie de ţări exportatoare au încercat să alinieze preţul gazelor naturale cu cel al ţiţeiului, dar divergenţele create între producători şi consumatori nu au făcut posibilă această aliniere. De asemenea, o serie de ţări exportatoare, în mod deosebit cele din nordul Africii, au încercat să alinieze preţul FOB al gazelor naturale cu cel al ţiţeiului, fără să se ajungă la vreun consens.

În general, ţările exportatoare din nordul Africii manifestă o tendinţă de creştere a preţurilor gazelor naturale pe considerentul, de altfel nejustificat, că la extracţia şi exportul acestora nu se obţin beneficii similare cu cele obţinute în cazul ţiţeiului; dar dezavantajele pe care le prezintă totuşi gazele naturale, în comparaţie cu ţiţeiul, atît din punctul de vedere al costului transportului, cît şi al posibilităţii de stocare, fac ca alinierea preţurilor să nu devină posibilă.

Singura concluzie ce se poate trage din informaţiile menţionate este că eventualele creşteri ale preţurilor ţiţeiului vor influenţa în acelaşi sens preţul gazelor naturale, la care, în funcţie de distanţă, de modul de transport şi de calitatea acestora, diversitatea relativ mare de preţuri existentă se va menţine şi în continuare.

Oricum, creşterile preţurilor gazelor naturale din ultimii ani, în afara dezavantajelor binecunoscute pe care le-au adus atît în industria petrochimică, cît şi în industria energetică, au adus şi unele avantaje, ca:

— stimularea descoperirii unor noi zăcăminte;

— stimularea realizării unor echipamente energetice cu randamente sporite;

— stimularea punerii la punct a unor noi tehnologii chimice care să permită reducerea consumului de gaze naturale în procedeele care le folosesc ca materii prime sau ca resurse energetice;

— stimularea realizării unor noi mijloace de transport, întrucît creşterea preţurilor a permis o reducere a duratei de amortizare a acestora.

Exportatorii de gaze naturale trebuie să aibă în vedere faptul că acestea, deşi au unele avantaje incontestabile în utilizare, pot fi înlocuite cu alte resurse energetice (gaze naturale substituite, fracţiuni petroliere, sau fracţiuni rezultate din lichefierea cărbunilor, care vor deveni tot mai competitive dacă preţul gazelor naturale va continua să crească).

Tendinţe în fabricaţia acidului formic

Acidul formic se produce fie prin oxidarea n-butanului la acid acetic, situaţie în care acidul formic rezultă ca subprodus, fie prin hidroliza formiatului de metil, care se obţine la rîndul său prin carbonilarea sau dehidrogenarea metanolului. De asemenea, acidul formic se obţine din formamidă şi acid sulfuric. Majoritatea producţiei mondiale se realizează prin oxidarea *n*-butanului, procedeele ce folosesc metanolul ca materie primă fiind de dată recentă.

În ceea ce priveşte metanolul, folosirea procedeelor de carbonilare sau de dehidrogenare depinde de mai mulţi factori. Astfel, randamentul de transformare a metanolului în acid formic, este mai bun în cazul carbonilării, dar acest procedeu decurge sub presiuni relativ ridicate (circa 50 at) şi recurge la un catalizator foarte reactiv (metoxid de sodiu), în timp ce dehidrogenarea metanolului decurge la presiunea atmosferică.

Reacţia de carbonilare este exotermică, în timp ce reacţia de dehidrogenare este endotermică. Dintre cele două reacţii, cea de carbonilare este aplicată industrial.

Acidul formic se obţine şi prin tratarea formamidei cu acid sulfuric, ponderea acestui procedeu în producţia mondială de acid formic fiind de 35%, în anul 1972, majoritatea instalaţiilor ce folosesc acest procedeu fiind amplasate în Europa. Viitorul acestui procedeu depinde de viitorul fabricaţiei formamidei, care este utilizată şi la fabricarea acidului cianhidric, destinat preparării acrilonitrilului. Întrucît acrilonitrilul a trecut pe amoxidarea propilenei, de unde rezultă ca subprodus acidul cianhidric, perspectiva extinderii fabricaţiei de formamidă este foarte limitată.

Teoretic, cel mai avantajos procedeu pentru fabricarea acidului formic ar fi cel de hidratare a oxidului de carbon. Acest procedeu, însă, nu poate fi aplicat, deoarece nu s-a pus încă la punct o metodă economică de recuperare a acidului formic din soluţii apoase diluate şi nici un catalizator corespunzător. Oxidarea catalitică a butanului în fază lichidă, pentru obţinerea acidului acetic şi, ca subprodus, a acidului formic, a fost realizată încă din anul 1941, dar prima aplicaţie industrială a acestui procedeu s-a realizat abia în anul 1952. Reactorul de oxidare este de forma unei coloane, în care butanul lichid curge în contracurent cu aerul la presiunea de 50 at şi temperatura de 180°C. După reacţie, produsele sînt trecute printr-un separator gaz-lichid.

Fracțiunea lichidă evacuată din acest separator este trimisă la un alt separator, lichid—lichid. Stratul superior, alcătuit, în principal, din butan lichid nereacționat, este reciclat în reactor. Faza gazoasă rezultată de la separatorul gaz—lichid este răcită la temperatura de — 5°C pentru condensarea majorității butanului nereacționat și, apoi, trimisă la un absorber de butan ce funcționează la presiunea de 47 at. Butanul absorbit este recuperat prin distilate la 4 at și reciclat în reactor. Stratul inferior lichid, rezultat din separatorul lichid—lichid, care conține acid acetic, apă, metiletilcetonă, acetat de etil, acetat de metil, acid formic și acetaldehidă, este trimis la o coloană de distilare, din care se separă fracțiunile ușoare (acetonă, acetat de metil, acetat de etil și metiletilcetonă). Reziduul de distilare este trimis la o coloană de uscare în care apa se evacuează cu ajutorul diizopropileterului, cu care formează un azeotrop. Acidul formic este recuperat din amestecul deshidratat cu ajutorul benzenului, cu care formează un azeotrop. După separarea acidului formic, reziduul din coloană este trimis la recuperarea acidului acetic. Acidul formic brut rezultat prin acest procedeu conține circa 2% acid acetic, 5% apă și 3% benzen. Pentru obținerea acidului acetic de 99% este necesară o nouă distilare. La o tonă de acid acetic se obțin în medie 50 kg acid formic.

Procedeul de carbonilare a metanolului la formiat de metil este și mai vechi decît cel descris anterior, primul brevet fiind înregistrat în anul 1925; recent, însă, el a fost substanțial îmbunătățit prin realizarea unui nou reactor, care permite creșterea randamentului de carbonilare. În acest procedeu metanolul în amestec cu bioxidul de carbon sînt introduse în reactor la temperatura de 80°C și presiunea de 45 at. Drept catalizator se folosește metoxidul de sodiu, în proporție de 2% față de masa reactanților. Cei doi reactanți folosiți trebuie să fie perfect anhidri, pentru a preveni hidroliza catalizatorului, întrucît acesta, în prezența apei, se descompune cu formare de formiat de sodiu, insolubil, care înfundă instalațiile. În proces, conversia oxidului de carbon este de 95%, în timp ce conversia metanolului este de numai 30%. Randamentul în formiat de metil, atît față de oxid de carbon, cît și față de metanol, este de 99%. Productivitatea este de 800 g/h·l volum de reactor. Procesul este continuu, masa rezultată din reactor fiind introdusă într-un separator gaz-lichid. Gazele sînt răcite pentru a condensa formiatul de metil de vaporii de metanol, care se recuperează.

Din fracțiunea lichidă se recuperează formiatul de metil și metanolul cu catalizatorul dizolvat, care se reintroduce în circuit.

Formiatul de metil astfel preparat este tratat cu amoniac, la temperatura de 65°C și presiunea de 13 at, cu formare de formamidă. Reacția este exotermă și produsele se separă prin distilare, cu recuperarea amoniacului și a metanolului. Hidroliza formamidei cu acid sulfuric de 68—74%, într-un reactor cu amestecător, duce la formarea acidului formic, care se degajă, și a sulfatului de amoniu, care rămîne în reactor și se recuperează. Randamentul de formare a formamidei din formiat de metil este de 98%, iar cel de recuperare a acidului formic din formamidă de 93%. În aceste condiții, consumurile specifice de materii prime pe tona de acid formic sînt următoarele:

— metanol, kg	31
— oxid de carbon kg	702
— amoniac, kg	314
— acid sulfuric kg	1010

Recent s-a pus la punct un procedeu (Leonard) de hidroliză a formamidei. Acest procedeu permite folosirea unui oxid de carbon impur la fabricarea formiatului de metil, care după obținere este hidrolizat la acid formic pur și alcool metilic, care este reciclat. Randamentul în acid formic depinde de calitatea oxidului de carbon folosit, dar în general este ridicat. Consumul de metanol este de 40 kg/t acid formic, cel de abur de 7 t/t, iar cel de energie electrică de 140 kWh/t. Hidroliza are loc la trei atmosfere și la 80°C, durata de staționare a formiatului de metil în reactor fiind de circa o oră. Separarea acidului formic se face sub forma unui azeotrop cu 85 % acid, prin distilarea acestuia la 147°C, la presiunea de 3 at.

O altă variantă de hidroliză a formiatului de metil constă din amestecarea acestuia cu apă și metilimidazol, la temperatura de 130°C și presiunea de 10 at. Acidul formic se separă prin distilare sub forma unui aduct: acid formicpentilimidazol. Din acest aduct acidul formic este separat prin distilare la 44 mm Hg și la temperatura de 35°C.

Un alt procedeu de obținere a acidului formic din oxid de carbon și hidroxid de sodiu constă din trecerea soluției de hidroxid de sodiu într-o coloană în contracurent cu oxidul de carbon, la 18 at și la temperatura de 180°C. Formiatul de sodiu rezultat este tratat cu acid sulfuric, cu formare de acid formic și sulfat de sodiu. Randamentul în acid formic față de oxidul de carbon este de 90—95%, iar acidul formic rezultă la o concentrație de 75%.

Consumul de oxid de carbon este de 610 kg/t, cel de hidroxid de sodiu de 950 kg/t, iar cel de acid sulfuric, de 1 175 kg/t.

Un procedeu de valorificare a subproduselor, în curs de extindere, constă din tratarea formiatului de sodiu și de calciu rezultat ca subprodus la fabricarea pentaeritritei, a trimetilolpropanului și a altor polioli, cu acid sulfuric, urmat de extracția acidului formic cu solvenți, ca eteri și cetone.

Dintre procedeele neindustrializate, datorită faptului că nu sînt încă eficiente, sînt de menționat:

— sinteza directă a acidului formic din oxid de carbon și apă;

— dehidrogenarea metanolului în prezența cuprului drept catalizator;

— sinteza directă a formamidei din oxid de carbon și amoniac, în mediu de metanol ca solvent.

Hydroc. proc. 11, 1980

M.L.

• tehnico-științifice

Un nou catalizator pentru obținerea hidrogenului din apă

Cercetătorii societății Montedison au pus la punct un procedeu care utilizează lumina solară pentru a produce cantități industriale de hidrogen din apă, proces care poate face hidrogenul o sursă competitivă de energie. Se utilizează drept catalizator bioxidul de titan, care în lumina solară și în prezența unei substanțe de sensibilizare dizolvată în apă, scindează apa în hidrogen și oxigen, cu o viteză care permite utilizarea industrială. Montedison preconizează că acest procedeu va deveni calea cea mai utilizată pentru exploatarea energiei solare. Avantajul ecologic al folosirii hidrogenului drept combustibil este că prin combustia sa se produce numai apă.

European Chemical News, nr. 980, 1981, p. 17.

L.B

O nouă enzimă pentru producerea etanolului

În Japonia, societatea Suntory Ltd. a pus la punct o nouă tehnologie cu enzimă care reduce cu 60% consumul de energie la producerea etanolului. Suntory utilizează această tehnologie la instalația sa Usuki, pentru a elimina consumul de energie la treptele de aburire și fierbere, care preced zaharificarea, fermentarea și distilarea. Prin utilizarea tehnologiei cu enzimă se realizează eco-

nomii serioase de energie, deoarece în procesul convențional cu aburire și fierbere sînt necesare temperaturi și presiuni înalte, pentru ușurarea formării amidonului. Eliminarea necesarului de temperaturi înalte realizează o economie de 38 dolari/t etanol. Alte avantaje ale acestei tehnologii sînt eliminarea instalațiilor de răcire și creșterea conținutului de etanol în produsul finit. Se menționează importanța economiei de energie, deoarece obținerea etanolului prin metode de fermentare continue sau prin tehnici de deshidratare îmbunătățită necesită un consum de energie mai mare decît conține.

European Chemical News, nr. 980, 1981, p. 18.

L.B.

Un nou procedeu pentru prepararea acidului aspartic

Societatea japoneză Mitsubishi Petrochemical a pus la punct un nou procedeu pentru prepararea acidului *L*-aspartic dintr-o cultură de microorganisme. Etanolul este utilizat pentru alimentarea microorganismelor care apoi produc enzima aspartaza. Aspartaza, la rîndul ei, convertește acidul fumaric în acid *L*-aspartic. Se preconizează că această tehnologie va fi competitivă cu tehnologia cu enzimă imobilizată, care se utilizează curent pentru prepararea acidului *L*-aspartic. Mitsubishi a pus la punct o tehnologie pentru protejarea microorganismelor care produc aminoacid, care folosește tuburi compuse din celuloză, ce pot fi utilizate pentru producerea continuă sau discontinuă.

European Chemical News, nr. 978, 1981, p. 25

L. B.

O nouă sinteză a aminelor terțiare funcționalizate

Pentru sinteza trialchilaminelor δ-sulfurate Laboratorul de chimie macromoleculară și de petrochimie din Marsilia a utilizat catalizatorul prin transfer de fază cu care a obținut un randament de peste 80%. Această performanță se explică prin selectivitatea reacțiilor. Prin acțiunea unui agent nucleofil (de exemplu anion tiofenol), sărurile heterociclice de amoniu cuaternar (tetrahidropirol, pirolidină) se scindează într-un mod preferențial, prin ruperea legăturii C—N a heterociclului, pentru a conduce la trialchilamine substituite în poziția δ printr-o grupare nucleofilă sulfurată (sau oxigenată, azotată). Această sinteză, care se efectuează la o temperatură moderată, permite să se obțină compuși cu un grad de puritate încă neatins prin alte procedee, care pot fi utilizați în industria agrochimică (pesticide, erbicide) în petrochimie (agent de vulcanizare) și în industria chimică, în general.

Informations Chimie, nr. 211, mart. 1981, p. 121

L.B.

Un nou procedeu pentru fabricarea dimetiltereftalatului.

Compania japoneză Mitsui Petrochemical Industries a perfecționat continuu procedeul propriu de fabricare a DMT, ajungînd la obținerea unor randamente foarte ridicate atît în privința consumului de materii prime, cît și al celor energetice.

În general, dimetiltereftalatul se poate obține prin următoarele căi:

— oxidarea catalitică a paraxilenului cu aer, cu obținerea acidului tereftalic, urmată de esterificarea acestuia cu metanol, metodă folosită atît de compania japoneză menționată, cît și de companiile Chemische Werke Hüls, UOP și Eastman Kodak;

— oxidarea catalitică cu aer a unui amestec de paraxilen și parametiltoluat, cu obținerea de acid paratoluic și monometiltereftalat, urmată de esterificarea cu metanol, cu formare de parametiltoluat și dimetiltereftalat (procedeul Witten).

Procedeul Mitsui face parte din prima grupă de procedee și a fost industrializat în anul 1958, pentru obținerea acidului tereftalic tehnic. Acesta conține, însă, o serie de impurități, care împiedică utilizarea lui la fabricarea fibrelor poliesterice, ca: 4-carboxibenzaldehidă, acid paratoluic, precum și impurități colorate. În anul 1960, a fost pusă în funcțiune o instalație pilot pentru purificarea acidului tereftalic brut și esterificarea lui la dimetiltereftalat. Purificarea constă din esterificare și cristalizarea esterului din metanol, urmată de distilare. Acest procedeu prezenta o serie de dezavantaje, ca:

— obținerea de randamente scăzute la sinteza dimetiltereftalatului, ca urmare a faptului că o parte din acesta rămîne dizolvat în metanol împreună cu impuritățile;

— consumarea unei cantități mari de căldură în procesul de cristalizare;

— procedeul nu poate fi simplificat, datorită dificultăților de manipulare a șlamului care conține cristale de dimetiltereftalat.

Ca urmare, s-au reluat și s-au extins cercetările axate pe purificarea acidului pe baza unor procese de oxidare, care sînt mai ieftine decît procedeul prin cristalizare.

Noul procedeu a fost industrializat în anul 1964, într-o instalație cu o capacitate de producție de 12 000 t/an dimetiltereftalat.

În paralel cu producția, procedeul a fost în continuare îmbunătățit, ceea ce a permis realizarea unei noi instalații de 120 000 t/an, ce funcționează în condiții de eficiență sporită.

Noul procedeu cuprinde următoarele faze:

— esterificarea acidului tereftalic brut sub presiune și temperatură ridicată;

— purificarea, în care 4-carboxibenzaldehida esterificată este oxidată și recuperată ca monometiltereftalat;

— distilarea, ce decurge sub vid, în două trepte, pentru obținerea dimetiltereftalatului apt pentru fibre;

— recuperarea dimetiltereftalatului din fracțiuni de impurități prin esterificare și distilare;

— deshidratarea materialului, respectiv separarea acestuia de apa provenită de la esterificare.

Procesul de esterificare decurge în trei trepte. În prima parte procesul decurge în fază lichidă, la presiuni și temperaturi ridicate. În această treaptă, aproximativ 70% din acidul tereftalic sînt transformate în dimetiltereftalat, iar restul, în monometiltereftalat, situație în care masa rezultată este suficient de fluidă pentru a nu obtura conductele de evacuare din reactor. După separarea excesului de metanol conținînd apa produsă în timpul procesului de esterificare, masa de reacție rămasă este trecută la a doua treaptă de esterificare, în care topitura brută de dimetiltereftalat este adusă în contact cu vaporii de metanol. Prin continuarea esterificării în această treaptă, conținutul de monometiltereftalat se reduce de la 30 la sub 3%. Acesta se separă și, în continuare, este esterificat în cea de-a treia treaptă, astfel încît randamentul global al dimetiltereftalatului față de acidul tereftalic folosit ca materie primă este de 99,8%. Excesul de metanol din toate treptele de esterificare este trimis la recuperare. După separarea acestuia, dimetiltereftalatul brut în stare topită este introdus într-un reactor de oxidare, în care purificarea esterului are loc printr-un proces catalitic de oxidare cu ajutorul aerului. În timpul procesului, esterul metilic al 4-carboxibenzaldehidei este oxidat în proporție de peste 90% la monometiltereftalat.

În timpul procesului de oxidare se formează gudroane care contribuie la reducerea randamentului în produsul finit. Reducerea acestora s-a realizat prin folosirea unui catalizator adecvat cu o mare selectivitate și care permite folosirea aerului ca agent de oxidare.

Distilarea dimetiltereftalatului brut se face la presiuni reduse în două coloane. În prima are loc eliminarea impurităților cu punct de fierbere mai ridicat, iar în a doua, a celor cu punct de fierbere mai coborît decît cel al dimetiltereftalatului. Impuritățile cu punct de fierbere mai ridicat sînt recuperate și esterificate pentru valorificarea monometiltereftalatului existent.

Pornind de la paraxilen la obținerea prin oxidare a acidului tereftalic printr-un procedeu pus la punct de aceeași companie, consumurile specifice de materii prime și de utilități pe tona de dimetiltereftalat, într-o instalație cu o capacitate de producție de 120 000 t/an, sînt următoarele:

paraxilen, kg	556
acid acetic, kg	40
metanol, kg	360
cristalizatori și chimicale, yeni	1,3
energie electrică, kWh	380
combustibil, kcal.	1,17.10
apă de răcire, m³	180
abur debitat din proces, t	—1,80

Autorii procedeului afirmă că produsul rezultat este de o calitate aptă pentru fabricarea fibrelor poliesterice și că în comparație cu alte procedee convenționale, acesta este foarte avantajos atît din punctul de vedere al investiției specifice, cît și al cheltuielilor de producție.

Hydroc. proc. 11, 1980

Obținerea olefinelor din gaze de sinteză

Centrul de cercetări tehnologice energetice aparținînd Departamentului energiei din S.U.A. a pus la punct un procedeu pentru obținerea de olefine C_2-C_4 din gaze de sinteză cu ajutorul unor catalizatori pe bază de bioxid de siliciu impregnat cu fier și cu potasiu, acesta din urmă avînd rolul de promotor.

Zeoliții acizi au un rol catalitic important în obținerea hidrocarburilor aromatice, iar zeoliții cu fier și cobalt, cercetați de companiile Mobil Oil și Union Carbide, s-au dovedit foarte utili în procedeele de lichefiere a cărbunilor, respectiv în obținerea de hidrocarburi lichide din gazele obținute în timpul procesului de cocsificare.

Pentru obținerea olefinelor din gazele de sinteză, zeoliții sau bioxidul de siliciu au fost impregnați sub vid cu nitrat de fier, în soluție, și apoi uscați în aer, la temperatura de 110°C, timp de două ore. Apoi catalizatorii au fost ținuți într-o atmosferă de hidrogen, la presiunea de 21 at și la temperatura de 450°C, timp de 24 ore. Pentru ridicarea activității catalitice, catalizatorul este ținut sub gaz de sinteză la 7 at și 250°C, timp de 48 de ore.

Rezultatele comparative obținute cu zeolitul impregnat cu fier (tip ZSM-5) și bioxidul de siliciu impregnat cu fier (silicalit) sînt următoarele:

Catalizator	ZSM-5 (14,1%Fe)	Silicalit (13,6%Fe)	Silicalit (7,8%Fe, 0,9%K)
Presiunea de lucru, at	21	21	21
Temperatura de lucru, °C	280	280	280
Raportul H_2/CO	1,3	1,0	0,9
Produse rezultate, %			
Metan	25,5	18,6	8,6
Etilenă	1,9	3,8	8,2
Etan	11,8	11,5	0,4
Propilenă	3,4	11,1	19,3
Propan	5,5	5,5	0,2
Butilene	3,6	0,0	8,6
Butan	2,7	0,0	0,2
C_2-C_4 olefine	8,9	14,9	36,1
C_2-C_4 parafine	20,0	17,0	0,8
C_5 și superioare oxidate	45,6	41,8	55,1
Raportul $\frac{\text{olefine } C_2-C_4}{\text{parafine } C_2-C_4}$	0,44	0,87	45,1

După cum rezultă din tabel, în cazul folosirii de silicalit (7,84%Fe, rezultă 0,9%K) cele mai mari cantități de etilenă, propilenă și butilene, respectiv 36,1% din cantitatea totală de produse finite. Randamente și mai mari (40,1% din cantitatea totală de produse finite) se obțin cu catalizatorul Kolbel pe bază de fier și de mangan. Cercetările efectuate în continuare pentru îmbunătățirea randamentului cu olefine inferioare au dus la concluzia că prin adaosul de 5,6% fier și 9% cobalt la catalizatorul zeolitic ZSM-5, cantitatea totală de olefine ajunge la 49%.

Toate aceste rezultate nu trebuie considerate decît ca un început al unei noi tehnologii de folosire a cărbunilor sau a gazelor naturale pentru obținerea olefinelor inferioare prin alte procedee decît prin piroliza fracțiunilor petroliere lichide. De altfel, pînă în prezent dintre toate produsele petrochimice importante singurele ce nu puteau fi obținute prin chimizarea cărbunilor sau a gazelor naturale au fost olefinele, așa încît procedeele catalitice ce se vor realiza în acest domeniu vor permite și industriei chimice să renunțe la utilizarea țițeiului, înlocuindu-l cu materii prime mai puțin deficitare.

(Hydroc. proc. 11, 1980) M.L.

cooperare-dezvoltare

Societatea Lonza din Elveția va extinde instalațiile de acid azotic și azotat de amoniu de la Visp. Produsele obținute vor fi utilizate pe piața internă. De asemenea, au fost extinse capacitățile de producere a clorurii de cianuril și a malonitrilului și se vor construi noi instalații pentru chimicale fine, pentru hidrogenare și pentru producerea metiletilanilinei și a etilanilinei; ultimele două sînt intermediari utilizați în producerea erbicidelor.

European Chemical News nr. 980, 1981, p. 32

★

În S.U.A., societatea Cities Service Company va construi o instalație de polietilenă de mare densitate de 200 000 t/an, la Bay City, Texas. Instalațiile inițiale sînt prevăzute să intre în funcțiune în 1983, iar restul instalațiilor se va termina în 1984.

Pentru fabricarea polietilenei se va utiliza o tehnologie în fază gazoasă, care nu necesită solvenți și sisteme de recuperare a solvenților, ceea ce va duce la o reducere substanțială a cheltuielilor de exploatare și a necesarului de materii prime.

European Chemical News, nr. 980, 1981, p. 24

★

În India, Societatea Hindustan Development Coop. va construi o instalație de cianură de sodiu și complecși de cianuri de 3 000 t/an, la Olgad, în Geyarat, care va utiliza o tehnologie din R. S. Cehoslovacă. De asemenea, societatea Guyarat Alkalies and Chemicals va construi o instalație de cianură de sodiu de 2 000 t/an, care se va baza pe acidul cianhidric furnizat de Indian Petrochemicals Baroda și va intra în funcțiune în anul 1982. Această societate preconizează creșterea capacității de sodă caustică la aproape 70 000 t/an. În anul 1983, este planificată încă o extindere de 33 000 t/an sodă caustică. În plus, se va extinde producerea de clorură de metil, clorură de metilen, cloroform și tetraclorură de carbon.

European Chemical News nr. 981, 1981, p. 32

L.B.

★

Societatea Fertilizantes Sinteticos din Peru intenționează să extindă instalația de acid azotic de la Callo, care are o capacitate de 39 000 t/an. Construcția este prevăzută să înceapă în perioada 1983/1984 și producția va ajunge la 72 000 t/an în anul 1985. Această creștere a capacității va fi utilizată pentru extinderea producției instalației de azotat de amoniu de la Callao, care produce curent 15 000 t/an.

Fertilizer International, nr. 144, 1981, p. 10

★

În Bulgaria, s-a anunțat că va fi extins și modernizat complexul de la Dmitrovgrad. În 1981/1982, capacitatea de producere a aci-

dului fosforic va fi extinsă de la 110 000 la 140 000 t/an. De asemenea, la sfîrşitul anului 1982, este prevăzută să intre în funcţiune o nouă instalaţie de superfosfat triplu. Complexul are o instalaţie de superfosfat triplu, cu o capacitate de 150 000 t/an, şi o instalaţie de producere a îngrăşămintelor complexe. Pentru producerea acidului sulfuric se va da în funcţiune încă o instalaţie, care va avea o capacitate de 180 000 t/an, în plus faţă de cele 3 instalaţii existente (cu o capacitate de 160 000, 140 000 şi respectiv 100 000 t/an). Producţia de amoniac va fi şi ea extinsă în viitor; în cursul acestui an se va adăuga complexului o instalaţie de formol.

Phosphorus and Potassium nr. 112 mart./april. 1981, p. 13

L.B.

★

La complexul Kingisepp, din U.R.S.S. în cursul cincinalului 1981—1986 se va construi a treia instalaţie de producere a fosfatului monoamoniacal, Ammophos-3, care va avea o capacitate de 860 000 t/an. Celelalte două instalaţii au fiecare o capacitate de 270 000 t/an. Complexul Kingisepp are, de asemenea, instalaţii pentru producerea acidului fosforic şi a acidului sulfuric.

Phosphorus and Potassium, nr. 112, mart./april. 1981, p. 14

L.B.

★

Societatea International Minerals and Chemicals Ltd. (IMC) a prevăzut creşterea capacităţii de producţie a fosfaţilor pentru hrana animalelor cu 150 000 t/an, ceea ce reprezintă 25% din producţia totală. Extinderile vor avea loc la New Wales şi la Port Maitland, unde vor creşte capacităţile cu 115 000 t/an şi, respectiv, cu 35 000 t/an. De asemenea, IMC va pune la punct un proces pentru obţinerea fosfaţilor defluoruraţi, prin care se va obţine o eficienţă mai mare şi un consum mai mic de energie.

Phosphorus and Potassium nr. 112, mart./april. 1981, p. 14

L.B.

★

La complexul Bylorruskali de la Soligorsk este prevăzută creşterea capacităţii de producţie a îngrăşămintelor cu potasiu cu 150 000 t/an, ajungîndu-se să se obţină aproape jumătate din producţia de îngrăşăminte cu potasiu din U.R.S.S. Producţia combinatului este prevăzută să atingă 11 mil. t/an, crescînd în special producţia de îngrăşăminte granulate şi de tip grosier.

Phosphorus and Potassium, nr. 112, mart. /april. 1981, p. 15

L.B.

★

O nouă societate, Multitech International Ltd., în colaborare cu Dalmia Dairy Industries Ltd. vor construi în districtul Haryana, India, o instalaţie pentru producerea superfosfatului simplu şi a acidului sulfuric, care va intra în funcţiune în acest an şi va avea o capacitate de 66 000 t/an şi, respectiv, 33 000 t/an. Capacitatea de producere a acidului sulfuric este prevăzută să se extindă în următorii 3 ani, cînd sistemul cu absorbţie simplă de producere a acidului sulfuric, va fi convertit în sistemul cu absorbţie dublă şi contact dublu.

Ca urmare a acestui fapt va creşte şi producţia de superfosfat simplu.

Phosphorus and Potassium nr. 112, mart./april. 1981, p. 14

L.B.

★

Societatea BASF, una dintre principalele producătoare de vitamine A şi E, va începe producerea pantotenatului de calciu. Uzina, situată la Ludwigshafen, va utiliza o tehnologie nouă, pusă la punct de BASF. Uzina s-a construit ca urmare a cererii crescute a acestui produs, care se utilizează în alimentaţia umană şi ca aditiv în alimentaţia animalelor.

Information Chemie nr. 211, mart. 1981, p. 34

L. B.

* * *

recenzie

*** Bi-orientation a new Solvay Development in PVC Bottels. **Biorientarea, o nouă dezvoltare a firmei Solvay în producţia buteliilor din PVC.** Ed. Solvay & Cie Bruxeles, 1981.

Acumularea unei experienţe proprii de circa 20 de ani în domeniul realizării buteliilor de ambalaje din PVC a prilejuit firmei Solvay să efectueze în luna martie 1981 un bilanţ, publicat pentru cei interesaţi sub forma unui caiet de conferinţe. Conferinţele elaborate au tratat toate aspectele de tehnologie, caracteristicile (inclusiv cele igienico-sanitare) şi eficienţa economică, relevînd progresele realizate de către firma Solvay.

În lucrarea "Evoluţia în timp a formulelor pentru butelii (din PVC) şi adaptarea lor la biorientare", C. Blanjean, a recapitulat etapele parcurse de aceste compounduri şi elementele tehnice, estetice, igienice, care au impus modificări pe parcursul a 20 de ani.

Lucrarea evidenţiază complexitatea temei tratate şi caracterul interdisciplinar al cercetărilor desfăşurate.

În expunerea sa "Proprietăţile flacoanelor biorientate din PVC" P. Decroly compară aceste produse cu cele din acelaşi polimer dar neorientate, ca şi cu cele din PET, scoţînd în evidenţă avantajele oferite de primele, inclusiv pentru ambalarea băuturilor acidulate (pînă la 8 g CO_2/l).

Buteliile din PVC biorientat prezintă, de altfel, o permeabilitate redusă şi faţă de vaporii de solvenţi.

Autorul tratează, de asemenea, aspectele ecologice ale problemei. S. Lagoutte înfăţişează în conferinţa sa dezvoltările realizate de firma Sidel în domeniul maşinilor de extrudere—suflare pentru butelii biorientate, evidenţiind totodată criteriile de proiectare pentru aceste produse.

I. Zonszain prezintă în lucrarea sa soluţiile firmei Bekum în construcţia echipamentului de producţie a buteliilor biorientate din PVC. Aceste soluţii permit modernizarea unor linii convenţionale, existente prin completări.

În lucrarea "Aspecte igienice ale folosirii PVC în contact cu produsele alimentare" autor A. Aldershoff şi „Materialele plastice în contact cu produsele alimen- autor tare" M. Roydens se analizează o problemă de mare actualitate, aceea a nocivităţii folosirii ambalajelor din polimeri în scopul amintit. Lucrările demonstrează că pe baza studiilor întreprinse a rezultat că nivelul calitativ actual al compoundurilor din PVC ca şi protecţia conferită prin legislaţia de control asigură o deplină fiabilitate a folosirii ambajajelor din PVC.

Expunerea autorului H. Crahay tratează economicitatea buteliilor biorientate din PVC, abordînd în prima parte dinamica randamentelor utilajelor, înregistrată în perioada 1965—1980 şi avantajele funcţionale ale buteliilor biorientate faţă de cele anterioare. În partea a doua a lucrării autorul explică eficienţa buteliilor biorientate prin reducerea cu 10—17% a grosimii pereţilor, faţă de cele neorientate şi prin reducerea consumului specific de modificator de şoc în recepturi. Aceste avantaje compensează, creşterea investiţiei specifice impuse de procedeu.

Problema pieţii de desfacere a buteliilor din PVC face obiectul unei lucrări a autorului Ph. Bourgand. Lucrarea prezintă dinamica cererii de butelii din PVC pe plan mondial, care în 1979 se ridica la circa 350 000—400 000 t, creşterea anuală fiind de 3—10%. Se prezintă, de asemenea, principalele domenii de consum în care buteliile din PVC s-au impus cu prioritate, Ansamblul tematicii tratate de lucrările înfăţişate demonstrează că buteliile biorientate din PVC constituie o categorie de ambalaje care s-au impus prin eficienţa lor tehnică, economică şi igienică.

N. GOLDENBERG

din țările socialiste

NOI TEHNOLOGII DE FABRICAȚIE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE ÎN ȚĂRILE SOCIALISTE

La Institutul de chimie fizică din Moscova a fost studiată sinteza amoniacului dintr-un amestec stoichiometric de N_2 și $3H_2$ la temperaturi variind între 340 și 550°C și la presiunea atmosferică, în prezență de catalizatori pe bază de uraniu iradiat cu neutroni și de uraniu neiradiat. Din cercetările efectuate a rezultat că cele mai bune rezultate se obțin la temperatură variind între 300 și 380°C datorită formării în aceste condiții a unor nitruri de uraniu. Randamentul în amoniac cu ajutorul catalizatorilor de uraniu a fost în medie cu 32% mai ridicat decît în cazul catalizatorilor convenționali pe bază de fier. În cazul folosirii drept catalizator a unui uraniu de 99,88% iradiat cu neutroni termici într-o doză totală de $4,3 \times 10^{16}$ neutroni/cm² a dus inițial la o creștere și mai mare a randamentului în amoniac, dar după o perioadă de timp mai îndelungată diferențele în activitatea catalitică dintre uraniul iradiat și cel neiradiat sînt neglijabile. Din cercetările efectuate s-a ajuns la concluzia că uraniul poate fi utilizat pentru sinteza amoniacului la presiuni joase.

— În R. P. Chineză s-a studiat acoperirea îngrășămintelor cu azot cu diverse pelicule în vederea realizării unor produse cu solubilizare lentă. Granule de bicarbonat de amoniu au fost supuse unei pulverizări cu o soluție diluată de acid fosforic într-un cuptor rotativ, în care s-au adăugat și pulberi de fosfat de calciu și magneziu. Compoziția granulelor astfel preparate este următoarea:

— Bicarbonat de amoniu, 73%
— Umiditate, 3%
— Dolomită calcinată, 4%
— Pelicule de protecție, 20%

Acest tip de îngrășămînt conține, 11—12% N și 3% P_2O_5.

— În Uniunea Sovietică s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea acidului fosforic prin tratarea fosforitei cu acid sulfuric și reciclarea acidului fosforic, urmată de filtrarea acidului fosforic rezultat și spălarea fosfogipsului. Noutatea procedeului constă din introducerea de acid oxalic în proporție de 0,2—1% față de cantitatea de fosforită utilizată și amestecarea masei de reacție timp de 3—4 min la temperatura de 60—65°C, pentru a ușura procesul de filtrare.

— În R. P. Polonă s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice care constă din tratarea fosforitelor măcinate cu trioxid de sulf în fază gazoasă, într-un reactor special construit în acest scop, urmată de răcirea și depozitarea produsului format. Prin absorbția trioxidului de sulf, structura fosforitelor se modifică cu formare de fosfați de calciu solubili în apă, polifosfați și metafosfați. Descompunerea fosforitelor are loc în acest procedeu în proporție de 65—86%, iar absorbția de trioxid de sulf este integrală. Procedeul descris este autoterm la 200—300°C fără formarea vreunui produs secundar.

Tot în R. P. Polonă s-a pus la punct un procedeu de obținere de îngrășăminte complexe din care nu rezultă ca subprodus sulfatul de calciu. În acest procedeu fosforitele sînt descompuse continuu cu acid sulfuric, iar amestecul rezultat este tratat cu amoniac și bioxid de carbon. Prin acest tratament sulfatul de calciu rezultat inițial este transformat în carbonat de calciu și sulfat de amoniu. Carbonatul de calciu rezultat este filtrat, spălat și uscat și folosit ca material de construcție, iar sulfatul de amoniu este utilizat în fabricarea de îngrășăminte NPK.

În R. S. Cehoslovacă s-a pus la punct o metodă de dezincrustare a conductelor și rezervoarelor de acid fosforic tehnic, pentru eliminarea crustelor de sulfat de calciu formate în timpul depozitării.

Pentru dezincrustarea instalațiilor se folosește o soluție apoasă de 1—40% carbonat de amoniu la un raport molar amoniac: bioxid de carbon de $1 \div 0,1 - 1$ la temperatura de 5—60°C. Produsele rezultate sînt amestecate cu o soluție de acid fosforic 60% cu formare de fosfat monocalcic. Amestecul de fosfat monocalcic și sulfat de amoniu este folosit ca îngrășămînt. Astfel în cazul unei cruste de 30 mm grosime de fosfogips, la tratarea ei cu o soluție conținînd 17,3% amoniac și 17,8% bioxid de carbon, la temperatura de 21°C, după 100 minute 99% din crustă este dizolvată.

Fert. Abs. feb. 1981

M. L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Caracterul centrilor acizi la suprafaţa gipsului. Aciditatea la suprafaţa gipsului a fost studială de diferiţi cercetători. Deşi centri activi au fos consideraţi a fi de tip Lewis, aciditatea Lewis nu a fost substanţiată. Absenţa centrilor Brönsted nu a fost examinată. Apoi, relaţia dintre activitatea la suprafaţă şi activităţile catalitice în cazul reacţiilor catalizate acid a fost numai superficial investigată. În prezenta lucrare a fost cercetat caracterul centrilor acizi de pe suprafaţa unui gips precipitat (în reacţia dintre $Ca(NO_3)_2$ şi H_2SO_4). Au fost urmărite modificările de structură şi de aria suprafeţei gipsului în funcţie de creşterea tratamentului termic. Investigarea centrilor activi a fost efectuată la temperatura tratamentului termic de 200°C, corespunzătoare temperaturii de deshidratare de la hemihidrat la anhidrit. Studii de spectroscopie în IR a piridinei adsorbite pe suprafaţa solidă a gipsului arată numai benzi datorate centrilor de acizi Lewis. Gipsul tratat termic la temperaturi manifestă activitate catalitică pentru izomerizarea 1-butenei. Activitatea aceasta descreşte cu o creştere a temperaturii de evacuare şi dispare cînd gipsul a fost tratat termic la 500°C. Pentru temperaturi mai mici de evacuare, cum sînt 200 şi 300°C, raportul iniţial *cis*/*trans* a fost 2, pe cînd la 400°C, acest raport s-a ridicat la 2,5. Pe baza acestor valori, se conclude că centri activi de pe suprafaţa gipsului trebuie să fie de tip Lewis. Faptul că şi izomerizarea ciclopropanului la propenă este favorizată de gipsul tratat termic la 250°C duce la concluzia absenţei centrilor de acizi Brönsted pe suprafaţa gipsului tratat termic. Se consideră că centri de acizi Lewis se datoresc ionilor Ca^{2+} înconjuraţi de ioni sulfat monodentaţi pe suprafaţa anhidritului III-$CaSO_4$. Concentraţia ionilor Ca^{2+} la suprafaţă este însă mult mai mare decît cea a centrilor acizi.

OKAZAKI, S. şi YAMAZAKI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 2, febr. 1981, p. 436—440.

E.B

Adsorbţia unor amestecuri de hidrocarburi C_4 pe zeoliţi sintetici cu structură de faujasit. 3. Comportarea la adsorbţie a unor amestecuri de *n*-butan-butenă şi *n*-butan-izobutan. Adsorbţia unor amestecuri de hidrocarburi C_4 este efectuată pe site moleculare de tip X şi de tip Y. În lucrări anterioare, autorii s-au ocupat cu influenţa raportului Si/Al şi a speciei de cation asupra comportării la adsorbţie a unui amestec de *n*-butene izomere. În lucrarea de faţă, ei se ocupă cu comportarea la adsorbţie a unui amestec de hidrocarburi saturate şi nesaturate, în care proporţie de *n*-butan, respectiv de izobutan este mică în comparaţia cu butene. Această comportare a fost cercetată cu ajutorul metodei de cromatografie de adsorbţie frontală. Din curbele de străpungere a amestecului *n*-butan-*n*-butene izomere rezultă că mai întîi pătrunde *n*-butanul în mare puritate. Urmează apoi *trans*-2-butena — 1-butena — *cis*-2-butena. Cercetarea curbelor de străpungere a amestecului *n*-butan-izobutan arată că la temperatura de 60°C, amestecul este liber de butan. Din comportarea la adsorbţie a amestecului de izobutan-*n*-butan-izobutenă rezultă că, pe lîngă separarea amestecului în hidrocarburi saturate şi nesaturate, se mai manifestă un efect de dezlocuire între butan şi izobutan. În general s-a constatat că dezlocuirea izobutanului şi *n*-butanului din adsorbant depinde de tăria legăturii adsorbtive a butenelor. Comportarea la adsorbţie este influenţată de geometria diferenţiată a moleculelor adsorbite. Ea este comparată cu rezultatele măsurătorilor de echilibru termodinamic.

HOPPACH, D., HARLFINGER, R. şi SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 5, mai 1981, p. 246—248.

E.B.

Transferul acizilor alcanoici din dodecan în apă. Pentru studiul trasferului unor acizi alcanoici din dodecan în apă s-a folosit o celulă de difuziune rotativă, în condiţii în care se cunoştea suprafaţa inerfacială şi hidrodinamica sistemului. Au fost studiaţi acizii butanoic, hexanoic, 2-metil-butanoic şi 2,2-dimetil-propanoic. S-a constatat experimental că rezistenţele interfaciale la transferul de masă sînt reduse, ceea ce s-a explicat prin influenţa lungimii catenei şi a naturii alcanului, care influenţează în mică măsură rezistenţa la transferul de masă. Studiul influenţei temperaturii asupra rezistenţei la transferul de masă din interfaţă a dovedit că această rezistenţă este mai mult de natură entropică, decît de natură entalpică.

SAGERT, N. H., QUINN, M. J. şi DIXON, R. S., Can. J. Chem., **59**, nr. 7, 1 apr. 1981, p. 1096—1100.

I.B.

Curbele de solubilitate a apei în derivaţi ai unor alcani normali avînd o grupă polară. Căldura de dizolvare la diluţie infinită poate fi determinată termodinamic din diagrama de faze a solutului şi a solventului dacă ambele faze sînt ideale la echilibru. Pentru a construi diagrama de faze pentru sistemul binar apă şi un solvent organic este necesar să se cunoască curbele de solubilitate mutuală în funcţie de temperatură, adică curbele de solubilitate a compusului organic în apă ca şi a apei în faza organică. Autorii au măsurat solubilitatea în funcţie de temperatură a apei în derivaţi ai unor alcani, anume alcanoli, alchilamine şi acizi alcanoici. Ei au constatat că solubilitatea în apă creşte uniform cu creşterea temperaturii în alcanoli şi acizi alcanoici şi descreşte în alchilamine. Această creştere este mai bruscă în acizi alcanoici decît în alcanoli. Această comportare este diferită semnificativ de cea a acestor substanţe în apă. Au fost construite diagrame de faze combinînd curbele de solubilitate a apei în compuşii organici menţionaţi cu curbele de solubilitate a acestor substanţe în apă. Prin trei diferite metode a fost stabilită căldura de dizolvarea la diluţie infinită în funcţie de temperatură în cazul 1-butanolului în apă.

NISHINO, N. şi NAKAMURA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 2, febr. 1981, p. 545—548.

E.B.

Hidratarea aldehidelor aza-aromatice. 2. Influenţa solventului asupra constantelor de echilibru al hidratării. Într-un articol anterior, autorii au arătat că rezultă dioli geminali atunci cînd aldehide aza-aromatice cu şase membri avînd o grupă formil în poziţia 2 sau 4 au fost supuse reacţiei cu apă. Entalpiile de hidratare au fost determinate din dependenţa de temperatură a spectrelor ^{1}H-RMN. În lucrarea de faţă, au fost determinate constantele de hidratare a 4-piridincarbaldehidei în diferiţi solvenţi. Se consideră că hidratarea aldehidelor aza-aromatice este o reacţie de adiţie iniţiată de atacul nucleofil al moleculei de apă la atomul de carbon carbonilic încărcat pozitiv. În sistemul ternar apă—aldehidă—solvent, reacţia de hidratare se presupune a fi influenţată considerabil de natura solventului, din cauza diferenţei de polaritate şi de capacitatea de a accepta hidrogen sau dona un electron, la formarea legăturii de hidrogen. În solvenţi puternic donori de electroni, ca triamida acidului hexametilfosforic, piridina şi dimetilsulfoxidul, formarea hidratului este mai favorabilă decît în apă sau alţi solvenţi slab donori, ca dimetilformamida, dioxanul, acetona, oxidul de deuteriu şi acrilonitrilul. Ca urmare, stabilizarea produsului prin formarea unei legături de hidrogen favorizează reacţia. Polaritatea solventului ca atare nu poate explica influenţa solventului, chiar dacă se presupune că influenţează echilibrul.

BE, K., ENDO, H. şi HIROTA, M Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, nr. 2, febr. 1981, p. 466—469.

E.B.

Interacţiunea ion-solvent şi cifrele de solvatare ale azotaţilor metalelor alcaline în dimetilsulfoxid la 25°C. Pentru analiza cu mare precizie a datelor de conductanţă ale azotaţilor metalelor alcaline în dimetilsulfoxid la 25°C s-a folosit ecuaţia Fuoss-Onsager-Skinner. S-a observat că constantele de asociere calculate scad în ordinea $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $LiNO_3$. Dimensiunile unităţilor solvodinamice au fost estimate cu ajutorul metodei Nightingale. Cifrele de solvatare a ionilor determinate experimental erau Li^+ 4,3, Na^+ 3,2, K^+ 2,87, Rb^+ 2,75, Cs^+ 2,54 şi NO_3^- 1,39. S-a constatat de asemenea că ionul

de litiiu solvatat avea aproape aceeaşi mărime cu ionul de tetrabutilamoniu.

MENON, V. K. C. şi UNNI, A. K. R., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 12, dec. 1980, p. 1216—1216.

I.B.

Coeficientul de activitate a electroliţilor tari în soluţii concentrate. S-a utilizat teoria lui Ruff bazată pe un model gen reţea al electroliţilor tari concentraţi, prin intermediul permitivităţilor statice relative experimentale. S-a constatat că teoria se pretează la prezicerea coeficienţilor de activitate a electroliţilor tari în soluţii concentrate. Rezultatele arată că o soluţie concentrată are o structură cristalină similară celei a fazei solide corespunzătoare. Utilizînd parametri de reţea empirici (r° şi M), teoria dă o metodă de extrapolare de mare acurateţe.

ARÁNYI, J. şi LISZI, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, nr. 4, 1981, p. 325—333.

A.W.

Un studiu al vîscozităţii amestecurilor de acizi carboxilici şi amine. Au fost determinate vîscozităţile dinamice ale amestecurilor de acizi alifatici (mai ales propionic) cu amine primare sau secundare sau terţiare, între 293,15 şi 333,15°K. Studiul coeficientului de vîscozitate şi al entalpiei de activare a curgerii vîscoase în funcţie de concentraţie furnizează o informaţie calitativă cu privire la procesele de asociere. Rezultatele permit să se tragă concluzia că se formează produse de asociaţie cu compoziţiile AB şi AB_3, din amestecurile de acid propionic şi o alchil—amină terţiară (A reprezintă amina, iar B molecula de acid). Produsele de asociere AB şi AB_3 se formează şi în amestecurile de acid propionic şi alchil—amină secundară, dar aceste produse se combină între ele. În consecinţă, se formează în general produse de asociere AB_3 în amestecuri echimolare şi, în general, produse $(AB_3)_2$ cînd fracţiunea molară a acidului este 0,75. Datorită unor procese similare, $(AB)_4$ sau $(AB)_5$ sînt produsele de asociere caracteristice în amestecurile echimolare de alchilamină primară şi acid carboxilic; în asemenea amestecuri sînt foarte puţin probabile combinări ulterioare ale produselor de asociere AB_3.

RATKOVICS, F. şi SALAMON, T., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, nr. 4, 1981, p. 313—323.

A.W.

Variaţia vîscozităţii cu compoziţia; explicarea diferiţilor parametri ai soluţiei. Variaţia vîscozităţii amestecurilor lichide de electroliţi cu compoziţia poate fi exprimată cu ajutorul ecuaţiei Jones-Dole, care ţine seama de interacţiunile ion—ion şi ion—solvent. Pentru soluţiile de neelectroliţi nu există încă o astfel de corelaţie. De aceea, autorii au determinat vîscozităţile relative ale unor amestecuri lichide de neelectroliţi (naftalină, fluorantren, fluoren, 2,3-dimetilnaftalină, 2,6-dimetilnaftalină şi hexametilbenzen) cu diferiţi solvenţi (toluen, *o*, *m* şi *p*-xilen, mezitilen şi heptan) la temperatura de 35°C, într-un domeniu de concentraţii scăzute. S-a constatat că funcţia F a vîscozităţii scade în acelaşi timp cu înclinarea dreptelor experimentale, care exprimă variaţia vîscozităţii cu compoziţia.

CHOUDHURY, K. R. şi MAJUMDAR, D. K., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 12, dec. 1980, p. 1208—1212.

I.B.

Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor binare şi ternare cu sulfolan. 7. Presiunea de vapori a sistemelor sulfolan-ciclohexan-benzen/toluen. Echilibrele lichid—lichid şi variaţia volumului acestor amestecuri ternare au fost prezentate anterior de autori, însă pentru studiul aprofundat al proprietăţilor termodinamice ale acestor sisteme a fost necesară şi studierea echilibrelor lichid—vapori. Presiunile de vapori ale sistemelor sulfolan—ciclohexan-benzen/toluen au fost determinate experimental în funcţie de temperatură în intervalul 302—335K. Rezultatele experimentale au fost corelate cu ecuaţiile Wohl şi NRTL. S-a constatat că utilizarea simultană a entalpiilor de exces cu presiunile de vapori în ecuaţia Wohl reflectă mai bine dependenţa de temperatură a parametrilor ternari decît ecuaţia NRTL, care foloseşte numai parametri binari.

KARVO, M., Finn. Chem. Lett., nr. 7—8, 1980, p. 196—199.

I.B.

Termodinamica disocierii acide a ionului bisulfitic apos. Măsurătorile calorimetrice ale entalpiei de hidrogenare a ionului sulfitic şi ale entalpiei de extragere a unui proton din ionul bisulfitic au permis determinarea a două valori independente ale entalpiei standard a reacţiei de disociere acidă reprezentată prin ecuaţia $HSO_3^- = H^+ + SO_3^{2-}$. Măsurători suplimentare ale densităţii au condus la determinarea capacităţilor calorice şi ale volumelor molare aparente ale ionilor sulfitic şi bisulfitic. Rezultatele obţinute au fost folosite pentru calcule termodinamice privind influenţa temperaturii şi a presiunii asupra constantei de echilibru al disocierii ionului HSO_3^- în mediu apos.

ALLRED, G. C., LARSON, J. W. şi HEPLER, G., Can. J. Chem., 59, nr. 7, 1 apr. 1981, p. 1068—1073.

I.B.

Dispozitive experimentale în cinetica chimică. 3. Cazuri particulare şi exemple. De mulţi ani, proiectanţii aparatelor de laborator, de cinetică, au îndreptat eforturile lor spre automatizare. Ca o consecinţă, în prezent, reactoare continue de laborator operează săptămîni şi chiar luni fără nici o intervenţie a operatorului. Multe articole referitoare la acest subiect au fost publicate. Pare, însă, interesant să se selecteze cîteva exemple din care să reiasă cum o serie de probleme s-au ivit şi rezolvat în practică. Nu sînt prezentate metode generale sau particulare, ci se ilustrează spiritul cu care trebuie să fie armat cineticistul cînd aparatele şi tehnicile de lucru se dovedesc neadecvate sau insuficiente, respectiv cînd aşa-numitele aparate „standard" necesită modificări şi adaptări la un sistem particular. Cazurile particulare şi exemplele alese de autor se referă la: hidrodezalchilarea termică a alchilaromaticelor, aparat pentru reacţii de schimb izotopic, reactor cu pat catalitic fix, care lucrează la presiune joasă, determinarea gradienţilor termici între faze şi în particule, dimerizarea propenei, epoxidarea etilenei, reactorul adiabatic, cu funcţionare discontinuă, pentru polimerizarea cationică.

FORNI, L., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 3, mart. 1981, p. 179—184.

L.B.

Stabilirea etapei determinante de viteză a unei reacţii în trepte. Etapa determinantă a vitezei de reacţie a unui proces în trepte este etapa cea mai lentă a procesului. Pentru găsirea etapei determinante de viteză trebuie stabilită starea de tranziţie a reacţiei cu nivelul energetic cel mai ridicat. Această metodă nu conduce întotdeauna la rezultate concordante, întrucît se pot forma produse intermediare de reacţie mai stabile decît reactanţii, în special în cazul reacţiilor ireversibile. Sînt prezentate exemple de stabilire a etapei determinante de viteză a unui proces în trepte, care permit o generalizare a metodei, inclusiv pentru etapele polimoleculare ale procesului.

MURDOCH, J. R., J. Chem. Educ., 58, nr. 1, ian. 1981, p. 32—36.

I. B.

Cinetica de formare a metasilicatului de bariu alcoxi-derivat. $BaSIO_3$ amorf sau un amestec al acestuia cu $BaSiO_3 \cdot H_2O$ se formează prin hidroliza simultană a alcoxilor de bariu şi de siliciu. Autorii au folosit în acest scop etoxid de siliciu şi izopropoxid de bariu. Ei au constatat că la 30°C, produsele obţinute sînt amorfe. Hidroliza la 45°C conduce la $BaSiO_3 \cdot H_2O$. Temperatura de hidroliză şi durata conduc la creşterea cantităţii de $BaSiO_3$ format prin descompunerea $BaSiO_2 \cdot H_2O$, precum şi a cantităţii de $BaSiO_3$ format prin cristalizarea $BaSiO_3$ amorf. După curbele analizei termodiferenţiale ale produselor rezultă că la 700—820°C are loc o reacţie exotermă, corespunzătoare cristalizării $BaSiO_2$ amorf. Pe de altă parte, un vîrf corespunzător la descompunerea $BaSiO_3 \cdot H_2O$ a fost observat la 280—410°C. De aici concluzia că $BaSiO_3$ cristalin este format prin două etape: descompunerea $BaSiO_3 \cdot H_2O$ şi cristalizarea $BaSiO_3$ amorf. Fracţiunile de $BaSiO_3$ format sînt dependente de

produsele inițiale, care sînt puternic influențate de temperatura de hidroliză. Descompunerea $BaSiO_3.H_2O$ a fost analizată prin măsurători termogravimetrice izotermice. Izotermele de descompunere sînt reprezentate prin ecuația $-\ln(1-\alpha) = -kt$, unde α este descompunerea fracțională, iar t reprezintă durata. Energia de activare este 143,4 kJ/mol. Cinetica cristalizării $BaSiO_3$ amorf în forma cristalină a fost interpretată prin ecuația $1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$. Energiile de activare au fost 276, respectiv 204 kJ/mol, corespunzînd etapei inițiale și etapei finale.

YAMAGUCHI, O., TOMINAGA, K. și SHIMIZU, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 2, febr. 1981, p. 445—447.

E.B.

Mecanismul reacțiilor cloritului și a bioxidului de clor. 1. Stoichiometria și cinetica reacțiilor cloritului în prezență de *o*-tolidină. Cantitatea de bioxid de clor obținută prin disproporționarea cloritului de sodiu se mărește cu creșterea concentrației cloritului și a ionilor clorură. Mecanismul disproporționării decurge prin intermediul reacției rapide dintre clorit și acidul hipocloros, fiind determinat de modul de amestecare a reactanților și de aciditate. Orto-tolidina reacționează rapid cu clorul și cu bioxidul de clor. În mediu percloric, produsul său de oxidare prezintă o bandă de adsorbție intensă cu un maximum la 440 nm. Întrucît *o*-tolidina nu reacționează cu acidul cloros, ea poate fi utilizată pentru studiul cinetic al reacției de disproporționare a acestuia. Au fost determinate constantele cinetice ale reacțiilor de disproporționare ale cloriților și a acidului cloros.

SCHMITZ, G. și ROOZE, H., Can. J. Chem., 59, nr. 8, 15 apr. 1981, p. p. 1177—1187.

I.B.

Influența presiunii hidrogenului asupra cineticii procesului de hidrogenare catalitică în fază lichidă a nitrocompușilor aromatici. S-a cercetat variația repartiției produselor inițiale, intermediare și finite în procesul de hidrogenare catalitică în fază lichidă a *p*-clornitrobenzenului, la diferite presiuni ale hidrogenului. S-a stabilit că modificarea concentrației produsului inițial în intervalul presiunilor 0,1—0,9 MPa are loc direct proporțional cu variația presiunii hidrogenului, în timp ce viteza de formare a aminoprodusului intermediar — fenilhidroxilaminei — este independentă de presiunea din sistem. S-au analizat posibilitățile de mărire a selectivității procesului de sinteză și s-a ajuns la concluzia că randamentul procesului se poate mări prin creșterea presiunii și scăderea temperaturii de lucru.

MAKARIAN, I. A., SAVCENKO, V. I. și BRIKENSTEIN, H. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Seria Him., nr. 5, mai 1981, p. 973—976.

G.G.

Descompunerea termică și fotochimică a anhidridei maleice în fază gazoasă. Descompunerea termică a anhidridei maleice a fost studiată în sistem static, la temperaturi de 645—760 K și presiuni de 0,7—20 torr. Constanta de viteză, de ordinul întîi, a reacției unimoleculare omogene: anhidridă maleică $\rightarrow C_2H_2 + CO + CO_2$ a fost descrisă cu ajutorul parametrilor Arrhenius: $\log A = 14{,}33\ s^{-1}$ și $E = 60{,}9$ kcal/mol. Reacția pare să decurgă prin intermediul unui mecanism biradicalic. Aceleași produse de reacție se obțin și prin descompunerea fotochimică a anhidridei maleice la lungimi de undă de 220—350 nm. S-a constatat că la lungimi de undă mai mici de 300 nm reacția de descompunere nu este afectată de presiune. Este discutat mecanismul reacției de descompunere fotochimică, care decurge prin intermediul unei conversii interne, într-o stare fundamentală de vibrație excitată.

BACK, R. A. și PARSONS, J. M., Can J. Chem., 59, nr. 9, 1 mai 1981, p. 1342—1346.

I.B

Cinetica și cataliza descompunerii termice a cloratului și a bromatului de potasiu. Studiul comparativ al cineticii și al mecanismului descompunerii termice a cloratului și a bromatului de potasiu, catalizate de oxizi de cupru și de mangan, a fost efectuat prin termogravimetrie dinamică. Au fost determinați parametrii cinetici ai procesului cu ajutorul ecuației Coats-Redfern. Studiile mecanismului de reacție au fost efectuate prin alegerea unor forme funcționale diferite ale gradului de descompunere și prin reprezentarea acestora cu ajutorul ecuației MacCallum-Tanner. Din analiza rezultatelor experimentale s-a constatat că descompunerea cloratului de potasiu catalizată de MnO_2 urmează un mecanism Mampel, în timp ce descompunerea termică a bromatului de potasiu satisface mecanismul propus de Avrami.

VENUGOPALAN, C. R. și RADHAKRISHNAN, T. D., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 12, dec. 1980, p. 1191—1193.

I.B,

Activitatea catalitică a oxizilor de V—Sn la reacțiile de oxidare. Se știe că oxidarea catalitică cu V_2O_5 are loc prin oxigenul de rețea, activitatea acestuia fiind intensificată prin adăugarea unei a doua componente, cum ar fi MoO_3, SnO_2 etc. În lucrarea lor, autorii au măsurat oxidarea C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 și CO pe oxizi de V—Sn de diferite compoziții. S-a constatat că viteza de oxidare a acestor compuși manifestă două maxime, și anume la oxizii de V—Sn (2/1) și (1/8). Viteza de oxidare este mult mai mult intensificată la adăugare de SnO_2 în cazul oxidării C_2H_4 și C_3H_8 decît în cazul oxidării C_3H_6, iar viteza de oxidare peste SnO_2 este de circa 140 de ori mai mare decît peste V_2O_5. Cantitatea de oxigen desorbit se modifică cu compoziția oxidului de V—Sn, arătînd un maxim la oxidul V—Sn(2/1), în mod similar celui observat la viteza de oxidare. Cu oxidul de V—Sn(1/8) desorbția este minoră sau nu are loc. Se sugerează că oxigenul desorbit provine din oxigenul de rețea și nu din oxigenul adsorbit. Interacțiunea oxidului de vanadiu cu oxidul de staniu ar conduce la formarea unei părți active din care eliberarea oxigenului se produce cu ușurință. Celălalt maxim, adică viteza maximă de oxidare observată cu oxidul V—Sn(18), nu este asociat cu eliberarea de oxigen. Din studiile de spectroscopie RES și de difracție de raze X se conclude că maximul observat cu oxidul V—Sn (1/8) este asociat cu prezența de ioni V^{4+} în rețeaua de SnO_2.

ONO, T., NAKAGAWA, Y. și KUBOKAWA, Y., Bull. Chem. Soc. ypn 54, nr. 2, febr. 1981, p. 343—347.

E.B.

Proprietățile catalitice și de absorbție ale compușilor intermetalici ai $LnNi_5$. Compușii intermetalici ai pămînturilor rare cu metalele de tranziție prezintă o activitate catalitică ridicată în reacțiile de hidrogenare a olefinelor, de mecanizare, în sinteza amoniacului ș.a. Ele prezintă de asemenea o capacitate de absorbție față de hidrogen foarte ridicată. Pentru întîia oară s-au cercetat compușii intermetalici de tipul $LnNi_5$, (în care Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd) și s-a stabilit că aceștia sînt catalizatori activi în procesul de hidrogenare a propenei. S-a pus în evidență o legătură strînsă între proprietățile de absorbție și activitatea catalitică a compușilor cercetați.

KONEȚKO, I. P., PARFENOVA, N. M., KLABUNOVSKI, E. I. ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Seria Him., nr. 5, mai 1981, p. 981—985.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea prin metode fizice a compoziției unor îngrășăminte lichide formate din azotat de amoniu — uree — apă. Soluții de azotat de amoniu, amestecate cu soluții de uree și apă, într-un reactor, formează un îngrășămînt lichid cu un conținut de 30—32% N, din care 14—16% N revine azotatului și 14—16% N revine ureei. Ținînd seama de durata mare necesitată de analizele uzuale, autorii au pus la punct o metodă de determinare a N din uree și N din azotat de amoniu folosind un monitor termometric. Totuși, fiind necesară o metodă de control al instalației atunci cînd monitorul nu funcționează, autorii au propus o metodă rapidă, ținînd seamă de metoda propusă de Sloan. În acest scop au folosit două tipuri de măsurători fizice, anume de gravitate specifică și de indice de refracție. Pe baza acestor măsurători, autorii au stabilit ecuații matematice. Ca o alternativă a ecuațiilor matematice, se pot folosi monograme. Devierile standard la cele două metode matematice propuse sînt aceleași, pe cînd la cea de a treia

metodă, care este grafică, ele sînt puţin mai mari. Din compararea datelor analizelor chimice, termometrice şi după cele trei metode propuse de autori rezultă că diferenţele nu sînt semnificative.

BARBERA, A., DISARÒ, E. şi BOTTACIN, E., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 3, mart. 1981, p. 163—166.

E.B.

Studiu comparativ cu privire la determinarea fumului emis la arderea unor polimeri. Se cunosc diferite aparate pentru măsurarea densităţii fumului emis la arderea unor polimeri. Metodele respective prezintă, însă, unele limitări. În general, proiectarea satisfăcătoare a unei camere de fum trebuie să ţină seamă de valorile parametrilor de combustie, mai importanţi, şi să le varieze într-un domeniu larg. Ar trebui să fie incluse: temperatura de ardere, viteza fluxului, masa iniţială a polimerului şi greutatea probei care arde. Altă problemă este legată de metoda de măsurare a cantităţii de fum emisă la combustie, aşa-numita densitate a fumului. Se pot folosi în acest scop două metode. După una din metode, fumul este acumulat într-o cameră de volum cunoscut şi cantitatea lui este măsurată prin atenuarea unui fascicul de lumină (metoda acumulării). După cealaltă metodă, fumul este măsurat continuu cînd trece printr-un tub sau aproape de punctul de formare (metoda dinamică). Autorii au efectuat un studiu comparativ pentru determinarea emisiei de fum din polimeri care ard şi au experimentat o serie de condiţii de combustie şi de dispozitive de detecţie. Ei au pus la punct un aparat format dintr-un cuptor de cuarţ cu aer cald, care permite efectuarea unor măsurători rapide şi reproductibile ale densităţii fumului atît prin metoda acumulării cît şi prin metoda dinamică. Aparatul efectuat de autori permite varierea tuturor parametrilor combustiei menţionaţi şi poate fi folosit şi la măsurarea intensităţii difuziunii luminii din fumurile dezvoltate. Cuptorul de cuarţ cu aer cald poate fi folosit de asemenea la determinarea temperaturii de autoaprindere a polimerilor. În final se face o comparaţie între cele mai curente teste de fum.

BALLISTRERI, A., MONTAUDO, G., PUGLISI, C., SCAMPORRINO, E. şi VITALINI, D., Chim. Ind. (Milano), 63, nr. 3, mart. 1981, p. 167—171.

E.B.

Determinarea rapidă, prin cromatografie lichidă de înaltă presiune (HPLC), atît a fenobarbitalului de sodiu, şi a unui produs de degradare a sa, într-un sirop. Se descrie o metodă analitică utilizînd HPLC pentru determinarea fenobarbitalului sodic şi a principalului său produs de degradare (fenil-etil-acetil-uree) într-un sirop farmaceutic. Aparatul folosit era Perkin Elmer model 601 cu un integrator Hewlett Packard model 3385 A; faza staţionară: Partisil tm 10 ODS (Watman); Bondapake C 18 (Waters); faza mobilă: soluţie 0,01m de KH_2PO_4 în metanol adusă la $pH = 3,5$ cu acid fosforic; debitul de eluant 2 ml/min; temperatura coloanei 50°C; revelare spectrofotometrică la 205 nm; proba iniţială de sirop s-a diluat 1:1 cu apă distilată. Metoda prezintă unele avantaje utile faţă de cele anterioare, printre care se menţionează rapiditatea, posibilitatea de a opera pe siropul diluat fără vreo purificare şi în special, determinarea simultană a principiului activ şi a produsului lui de degradare.

BENNATI, E. şi PIERGIOVANNI, L., Boll. Chim. Farm., 120, nr. 3, mart. 1981, p. 172—178.

A.W.

Determinarea urmelor de metale de importanţă toxicologică prin metode polarografice şi voltametrice mai noi. Se discută posibilităţile utilizării metodelor polarografice şi voltametrice pentru determinarea în urme a unor elemente ca Pb, Cd, Hg, Tl, Se şi As. În centrul tratării stau metodele invers-voltametrice. Se prezintă tehnici polarografice mai noi, se expune principiul îmbogăţirii electrochimice şi se fac observaţii cu privire la viitoarele dezvoltări. Partea majoră a articolului se referă la exemple de determinări analitice ale elementelor menţionate în ape, materiale biologice, aer, respectiv particule atmosferice, demonstrîndu-se gama largă de utilizări a voltametriei inverse. Se scot în evidenţă unele avantaje ale noilor metode polarografice şi voltametrice pentru dozarea urmelor de metale, arătîndu-se că limitele de determinare sînt 1—40 ng/l pentru elementele dizolvate în mercur (Cd, Pb, Tl), cît şi pentru Hg, As şi Se. Eficacitatea şi posibilităţile metodelor tratate în articol le-ar putea asigura (în pofida unor prognoze contrare) o largă utilizare pentru determinarea metalelor de importanţă toxicologică în cele mai diferite materiale, bineînţeles cu condiţia disponibilităţii unei aparaturi adecvate.

LUBERT, K.-H., Z. Chem. 21, nr. 6, iun. 1981, p. 201—209.

A.W.

Determinarea paracetamolului şi oxifenilbutazonei în plasmă prin cromatografie lichidă de înaltă presiune. Se propun două metode analitice pentru determinarea paracetamolului (I) şi oxifenilbutazonei (II) în probe de plasmă, prin cromatografie lichidă de înaltă presiune în fază inversă. În ambele cazuri s-a folosit un cromatograf Hewlett Packard model 1081 A. Condiţiile de cromatografiere au fost în cazul (I): eluant — apă: metanol: acid formic (86:14:0,1), debitul de eluant 2 ml/min, presiunea în coloană 80 bar, iar în cazul (II): eluant — metanol: apă (85:15), debitul de eluant 1 ml/min, presiunea în coloană 43 bar. Prepararea probelor este simplă în ambele cazuri, şi anume, în cazul (I) la probă se adaugă sulfat de sodiu anhidru, apoi metanol, sub agitare, după care se centrifughează şi se filtrează printr-un sistem Millipore; în cazul (II), proba se diluează cu cloroform, apoi se adaugă sulfat de sodiu şi se centrifughează, filtrînd faza cloroformică prin Millipore. În ambele cazuri se injectează volume de cîte 20 ml din extract în aparatul de cromatografiere lichidă. Cele două metode sînt suficient de sensibile spre a fi utilizate pentru determinarea nivelelor plasmatice ale celor două medicamente în probe luate de la persoane, cărora le-au fost administrate aceste medicamente în doze terapeutice.

VILA—JATO, J. L., ARESES, J. şi CONCHEIRO, A., Boll. Chim. Farm. 120, nr. 3, mart. 1981, p. 165—171.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia complecşilor cadmiului cu dipirazonilhexilmetan din soluţii de ioduri. În vederea găsirii unei metode selective de extragere a cadmiului din soluţii apoase, s-a cercetat extracţia complecşilor cadmiului cu dipirazonilhexilmetanul din soluţii apoase de ioduri. S-a stabilit dependenţa coeficienţilor de repartiţie ai cadmiului în funcţie de natura solventului organic, concentraţia ionilor de hidrogen şi de agent de complexare. S-a stabilit natura mecanismului de reacţie şi compoziţia complexului obţinut. Se propune o metodă de extracţie a cadmiului pe baza cercetărilor efectuate.

DEGTEV, M. I., HORKOVA, M. A. şi JIVOPISTEV, V. P., J. Neorg. Him., 26, nr. 4, apr. 1981, p. 1018—1022.

G.G.

Rolul fazei gazoase în reacţia TiO_2 cu carbonul. Studiul reacţiei TiO_2 cu carbonul prezintă interes atît pentru elaborarea bazelor teoretice generale ale acestui tip de procese, cît şi pentru tehnologia de producere a materialelor abrazive şi refractare pe bază de carburi de titan. S-a stabilit că, în domeniul temperaturilor de 1470—1920°K, reacţia dintre TiO_2 şi C are loc prin intermediul fazei gazoase, preponderent după mecanismul proceselor de adsorbţie. La temperaturi de peste 1920°K, topirea produselor de reacţie formate favorizează dezvoltarea proceselor de difuziune, prin faza de condensare. S-a stabilit că formarea oxicarburilor poate avea loc în urma disproporţionării CO pe suprafaţa oxizilor inferiori de titan, cu formare de C şi CO_2.

VODOPIANOV, A. G., BARANOV, S. V. şi KOJEVNIKOV, G. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 6, iun. 1981, p. 991—995.

G.G.

Reducerea heterogenă a oxizilor de azot pe particule solide. Particulele solide dispersate în gazele de ardere a cuptoarelor pot fi folosite în reacţia heterogenă de reducere a oxizilor de azot, pentru micşorarea emisiilor totale de NO_x. Studiul experimental efectuat într-un reactor cu strat fix privind mecanismul acestor reacţii a

arătat că pot avea loc reacţii complexe, care depind de natura chimică a fazei solide şi de compoziţia fazei gazoase. Reacţiile pot fi gaz—gaz sau gaz—solid, transformarea oxizilor de azot în azot molecular avînd loc fie direct, fie indirect, prin intermediul amoniacului şi a acidului hidrocianic. Formarea acestor intermediari necesită prezenţa hidrogenului, respectiv a unei surse de carbon (hidrogen, oxid de carbon, hidrocarburi, particule de carbon). A fost analizată dependenţa acestui mecanism global de natura chimică a solidului şi de compoziţia fazei gazoase.

DESOETE, G. G., Riv. dei Comb., 35, nr. 1, ian. 1981, p. 1—5.

I.B.

SUBSTANŢE PURE

Echilibrele heterogene şi proprietăţile electrofizice ale aliajelor în sistemul Cd—Sb—Se. Seleniurile de cadmiu şi antimoniu, precum şi soluţiile solide pe baza acestora, îşi găsesc numeroase utilizări ca materiale fotoelectrice şi termoelectrice. Studiul sistemului Cd—Sb—Se s-a efectuat prin metodele termodiferenţială, roentgenofazică şi microscopică. S-a constatat absenţa în sistem a unor compuşi ternari. S-au construit secţiunile izoterme ale sistemului la temperatura de 400°C. S-a stabilit că Sb constituie un adaos electroactiv în CdSe şi că alierea cu Sb duce la apariţia unor noi benzi în spectrele de fluorescenţă ale CdSe.

SER, A. A., ODIN, I. N., GALIULIN, E. A. şi NOVOSELOVA, A. .V. J. Neorg. Him., 26, nr. 4, apr. 1981, p. 1052—1057.

G.G.

Proprietăţile magnetice ale seleniului. Pentru prima dată au fost determinate valorile constantelor susceptibilităţii magnetice ale seleniului monocristalin hexagonal şi ale seleniului amorf. Analiza valorilor obţinute a arătat că modificarea amorfă prezintă un diamagnetism mai pronunţat, care se poate explica prin structura mai puţin compactă a materialului. Seleniul monocristalin, prin încălzire la circa 220°C, îşi pierde caracteristicile magnetice pronunţate.

DIMAKOV, S. A., RAŞIDHANOV, K. M. şi STRAHOV, L. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, 17, nr. 6, iun. 1981, p. 953—957.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţiile aroilfenilacetilenelor cu compuşi conţinînd metilenă activă. Aroilfenilacetilenele reacţionează cu cianoacetatul de etil şi acetoacetatul de etil în prezenţa etoxidului de sodiu, dînd 3-ciano-4,6-diaril-2H-piran-2-onele respectiv 4,6-diaril-2H-piran-2-onele corespunzătoare. Pe de altă parte, malononitrilul şi acetilacetona dau cu aceleaşi cetone acetilenice, 1-aril-4,4-diciano-3-fenilbut-2-en-1-onele, respectiv 1-aril-4,4-diacetil-3-fenilbut-2-en-1-onele corespunzătoare. În toate cazurile, reacţiile par să aibă loc printr-o adiţie Michael normală.

FOULI, F. A. şi BASYOUNI, M. N., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, nr. 4, 1981, p. 297—302.

A.W.

Reacţii de oxido-reducere dintre sulfinatul de sodiu şi diverşi derivaţi oxidaţi ai disulfurilor şi esterilor sulfinici. Au fost cercetate reacţiile diferitelor disulfuri oxidate cu sulfinatul de sodiu, în soluţii de dimetilformamidă. S-a constatat că α — disulfonele pot fi transformate în tiolsulfonaţi. În afară de descompunerea trioxizilor de disulfură, are loc şi o reacţie directă, în proporţie de circa 23%. În condiţii experimentale corespunzătoare, tiolsulfonaţii pot fi reduşi la disulfuri. În cazul tiolsulfinaţilor, disproporţionarea este însoţită şi de reacţia directă, ce are loc într-o măsură limitată (6%). Mecanismele de reacţie pot fi interpretate pe baza analogiilor din literatură.

LÁZÁR, J. şi VINKLER, E., Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 106, nr. 4, 1981, p. 275—284.

A.W.

Reacţiile cianoformiatului de etil promotate de acizi Lewis. Reacţiile cu 2,5-dimetilfuranul. Clorura de aluminiu iniţiază reacţia dimetilfuranului cu cianoformiatul de etil şi conduce, în funcţie de condiţiile experimentale, la produse de reacţie diferite. A fost determinată structura produselor obţinute pe baza datelor spectroscopice şi a transformărilor chimice pe care le suferă. Este prezentat, de asemenea, mecanismul reacţiilor, care constă în atacul electrofil al complexului ciano-formiat-$AlCl_3$ în poziţia 2 a 2,5-dimetilfuranului, urmat de o transformare intramoleculară în poziţia 5 şi de eliminarea acidului cianhidric. Pe baza mecanismului propus este explicată formarea diferitelor produse de reacţie.

McCULLOCH, A. W., McINNES, A. G. şi SMITH, D. G., Can. J. Chem., 59, nr. 9, 1 mai 1981, p. 1395—1402.

I.B.

Insulină cu secvenţa variată. Luînd în consideraţie şi lucrările de sinteză mai vechi, articolul rezumă mutaţiile de secvenţe realizate pînă în prezent la insulină, fără a se referi la substituţii la grupe funcţionale şi derivatizări ale insulinei. Pentru realizarea acestor variaţii de secvenţe, au fost abordate următoarele căi: 1. Sinteza totală a uneia din cele două catene individuale în formă modificată, urmată de combinaţia cu o catenă opusă nativă, dînd insulinele hibride corespunzătoare, cu referire la experienţa dobîndită, la combinaţia catenelor $A_{nat.}/B_{nat.}$ în insulina autentică. 2. Mutaţia semisintetică a unei catene parţiale native prin metode chimice sau enzimatice urmată de combinaţia cu catena nativă complementară. 3. Mutaţia semisintetică a moleculei globale intacte. După tratarea acestora se discută influenţa variaţiilor de secvenţe asupra activităţii biologice. În concluzia articolului se arată că, prin variaţiile de secvenţă sistematice pe insulină au putut fi adîncite cunoştinţele privind regiunile de molecule răspunzătoare pentru legarea de receptor, deschizîndu-se astfel posibilitatea clarificării unor interesante probleme imunologice şi clinice.

NAUMANN, W. şi LOSEE, G., Z. Chem., 21, nr. 6, iun. 1981, p. 209—216.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Cu privire la calcularea încărcărilor electrice la analiza energetică a proceselor în instalaţii industriale. Studiul de faţă se adresează inginerilor chimişti şi proiectanţilor dînd indicaţii pentru efectuarea unor analize complexe de procese energetice pentru energia electrică şi metodica pentru alte suporturi de energie. Scopul cercetărilor constă în prevederea cît mai exactă a necesarului de energie şi putere pentru întreaga instalaţie industrială cît şi pentru instalaţiile parţiale. Efecte material-economice mari pot fi realizate şi ulterior atunci cînd, după efectuarea unui mod de funcţionare stabil a instalaţiei, se stabileşte o analiză energetică a procesului, pe baza parametrilor procesului atinşi efectiv. Pentru efectuarea unor analize complexe energetice ale proceselor este util ca acestea să fie făcute după „domenii". Aici, un domeniu este o caracteristică de diferenţiere care trebuie stabilită, după care este dorită o determinare prealabilă a indicilor. Se deosebesc domenii tehnologice şi electrotehnice. Se arată ce posibilităţi prezintă o analiză de proces după domeniile tehnologice şi electrotehnice. Prin găsirea unui sistem de program de computer nu mai este necesar să se explice inginerilor chimişti şi proiectanţilor bazele teoretice ale procedeului complicat de calcul ale programului, în mod detaliat. Ei trebuie numai lămuriţi cu privire la stabilirea datelor şi evaluarea rezultatelor de calcul.

WEIDNER, H.-J., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 5, mai 1981, p. 227—229.

E.B.

Spargerea emulsiilor şi separarea fazelor lichid—lichid cu un filtru/separator. În ultimii ani s-au impus aşa-numiţii coalescenzori la spargerea emulsiilor şi la separarea celor două faze lichide. Aparatele, din punct de vedere constructiv, sînt recipiente de presiune, cilindrice,

orizontale sau verticale. În aceste recipiente sînt fixate patroanele aparatului de coalescenţă. Ele sînt suporturi cilindrice, perforate, în jurul cărora sînt dispuse mai multe straturi de hîrtie de filtru specială, impregnată şi întărită, şi materiale de pătură. La patroanele de separatoare, în loc de hîrtie de filtru specială şi material de pătură se foloseşte o ţesătură de reţea acoperită cu PTFE sau o hîrtie de filtru impregnată cu un material hidrofob. Un larg domeniu de aplicare găseşte filtrul/separatorul ca filtru/separator de apă la spargerea emulsiilor şi separarea fazelor unor amestecuri carburant-apă. Un alt domeniu de aplicare este dezuleierea condensatelor prin filtru/separator de ulei. Se arată că prin tehnologia prezentată se realizează grade de puritate avansată.

RINGSTRÖM, W., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 5, mai 1981, p. 240—241

E.B.

Posibilităţi noi de recuperare a căldurii. Recuperarea de energie din fluxurile cu temperatură scăzută poate îmbunătăţi considerabil eficienţa termică a diferitelor operaţii. Aceasta necesită însă proiectarea unor sisteme suplimentare şi sînt prezentate diferite posibilităţi de realizare a acestora. În general, recuperarea căldurii din fluxuri cu temperaturi mai mici de 100—110°C nu este considerată economică. Astfel de fluxuri sînt răcite sau condensate cu aer sau cu apă. Pentru a reprezenta mai bine conţinutul de căldură al acestor fluxuri s-a introdus noţiunea de „exergie". Exergia este energia maximă care poate fi recuperată dintr-o sursă energetică la temperatura normală şi se calculează înmulţinînd energia cu coeficientul Carnot. Este prezentat exemplul unei coloane de distilare, la care vaporii de la vîrf sînt condensaţi cu apă.

SALUSINSZKY, A.L., Hydroc. Process., 60, nr. 3, mart. 1981, p. 159—161.

I.B.

Procesul de filtrare a suspensiilor fine, în cazul abaterii caracteristicilor din perioada iniţială a procesului de la cele liniare. În procesul de filtrare a suspensiilor fine, adeseori se constată în perioada iniţială o abatere „anormală" de la ecuaţiile uzuale ale filtrării, datorită colmatării porilor filtranţi cu particule solide din suspensie. Se propune un model matematic, cuprinzînd ecuaţiile care descriu desfăşurarea filtrării în perioada cu colmatare intensivă. S-a constatat o bună concordanţă între datele teoretice şi cele experimentale.

GRICENKO, A. A. şi ELŞIN, A.I., Izv. Vyssih. Uceb. Zavad. Him i Him. Technol., 24, nr. 4, apr. 1981, p. 509—513

G.G.

Modelul stohastic al procesului de sedimentare în centrifuge. Se analizează din punct de vedere stohastic procesul de separare în centrifuge al sistemelor cu un mare grad de dispersie. Din studiul procesului a rezultat rolul important al adeziunii particulelor fine pe suprafeţele interioare ale centrifugii în decursul procesului de separare. Au fost deduse ecuaţiile care descriu procesul de centrifugare şi pe baza cărora se pot stabili parametrii optimi de funcţionare ai aparatelor.

SOKOLOV, V. I. şi SOKOLOV, N. V., J. Pricl. Him., 54, nr. 4, apr. 1981 p. 849—854.

G.G.

Analiza funcţionării unei baterii de cristalizoare, aşezate în cascadă, cu amorsare în fiecare aparat în parte. A fost elaborat modelul matematic care descrie repartiţia granulometrică a cristalelor într-o baterie de cristalizoare în cascadă, cu introducere de germeni de cristalizare în fiecare aparat în parte. Prin rezolvarea ecuaţiilor modelului, s-a obţinut funcţia repartiţiei granulometrice a cristalelor pentru fiecare cristalizor. Analiza funcţionării bateriei de cristalizare a permis să se determine rolul vitezei de alimentare cu germeni de cristalizare asupra desfăşurării procesului de cristalizare.

FAM VAM THIEM, GARDEEV, L. S. şi KAFAROV, V. V., Izv. Vyssih. Ucebn. Zavad., Him. i Him. Technol., 24, nr. 4, apr. 1981, p. 514—517.

G.G.

Anozi stabili din punct de vedere dimensional în electroliza soluţiilor de cloruri alcaline. 2. Anozi de titan activaţi, care conţin metale nobile. Anozii industriali de titan activaţi sînt formaţi dintr-un corp de bază acoperit cu platină, aliaje platină-iridiu sau amestecuri de bioxid de titan şi bioxid de ruteniu. Autorii şi-au îndreptat atenţia asupra anozilor de titan acoperiţi cu metale platinice. Aplicarea metalelor platinice se poate realiza după diferite metode. Cele mai uzuale sînt separarea galvanică şi descompunerea termică a unor compuşi de metale platinice adecvaţi pe suprafeţe de titan. În afară de acestea au fost cercetaţi şi electrozii care au fost acoperiţi prin pulverizarea metalelor platinice cu ajutorul radiaţiilor ionice. La testarea electrochimică a acestor anozi, s-a constatat că activitatea electrocatalitică a electrozilor cu depunere mai redusă de metal nobil este mai mare decît cea a electrozilor cu depunere mare de platină. Activitatea electrocatalitică şi durata sînt influenţate favorabil de un conţinut de iridiu în stratul de metal nobil. În final sînt discutaţi anozii RuO_2-TiO_2/Ti (ROTA).

HOFMANN, H., DRESSLER, F. şi WALTER, H. H., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 5, mai 1981, p. 244—246.

E.B.

Dimensionarea simplificată a condensatoarelor parţiale. În proiectarea condensatoarelor parţiale este necesară subîmpărţirea domeniului de temperaturi de operare a gazelor, evaluarea fluxului de căldură şi determinarea suprafeţei de schimb. Temperatura de condensare a fiecărei secţiuni este determinată prin încercări şi modul de calcul este identic cu cel aplicat în proiectarea schimbătoarelor de căldură. Metoda simplificată propusă se bazează pe faptul că se calculează împreună coeficienţii de schimb de căldură ai gazelor necondensabile şi ai vaporilor, iar restul proprietăţilor se determină grafic. În acest mod, timpul afectat proiectării este mult mai redus, iar metoda are aplicaţii largi: recuperarea vaporilor din gaze necondensabile, recuperarea vaporilor de hidrocarburi din amestecul lor cu aerul, recuperarea gazelor condensabile din gazele naturale etc.

STARCZEWSKI, J., Hydroc. Process., 60, nr. 3, mart. 1981, p. 131—138.

I.B.

Probleme ale măsurării debitelor mari de gaze. Echipamentele moderne de măsurare a debitelor de gaze includ nu numai debitmetre, ci şi o serie de dispozitive anexe, cum sînt convertoarele şi dispozitivele de afişaj. De multe ori aceste dispozitive au preţuri foarte ridicate. În ultima perioadă şi în acest sector s-au făcut progrese însemnate prin elaborarea de echipamente de măsură electronice. De aceea, înainte de achiziţionarea unui aparat de măsură, este indicat să se studieze atent piaţa pe baza unei analize cost-beneficiu. Sînt prezentate realizările cele mai noi şi tendinţele moderne ale tehnicii de măsurare ale debitelor mari de gaze.

KÖPPL, H., Erdoel, Erdgas, Z., 97, nr. 3, mart. 1981, p. 78—82.

I.B.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Studiul fizico-chimic al sistemului K, $Ca//Cl_2-H_2PO_4-H_2O$, la 25°C. Analiza sistemului cuaternar reciproc format din cloruri şi dihidrofosfaţi de potasiu şi calciu permite rezolvarea unor probleme aplicative, legate de producerea îngrăşămintelor lichide complexe. S-a stabilit că în sistemul cercetat cristalizează patru săruri şi anume: $Ca(H_2PO_4)_2-H_2O$, care ocupă cel mai mare domeniu al diagramei de solubilitate; KH_2PO_4 şi KCl, ambele avînd cîmpuri de solubilizare reduse; $CaCl_2.6H_2O$, care apare în cantităţi foarte reduse. Greutatea specifică şi vîscozitatea soluţiilor cresc proporţional cu creşterea concentraţiei de $CaCl_2$ şi ating valorile maxime în cazul soluţiei în care se găsesc la echilibru $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$, $CaCl_2.6H_2O$ şi KCl.

TIMOŞENKO, I. M. şi GHILEAZOVA, G. N., J. Neorg. Him., 26, nr. 4, apr. 1981, p. 1104.

G.G.

Influenţa conţinutului de microelemente asupra caracteristicilor carbamidei. Un important indicator de calitate pentru carbamidă granulată îl constituie rezistenţa mecanică a granulelor de carbamidă, scăderea rezistenţei mecanice ducînd la pierderi de material

prin prăfuire şi la aglomerare în decursul depozitării. S-a cercetat influenţa unor microelemente, în special a cuprului, asupra caracteristicilor granulelor de carbamidă şi s-a stabilit că prezenţa în material a unor cantităţi de 0,3—0,4% Cu (introdus în şarjă sub formă de $CuSO_4$) duce la micşorarea dimensiunilor cristalelor şi, prin urmare, la compactizarea granulelor şi la creşterea rezistenţei lor mecanice.

MUHAMEDJANOV, M. A., RUSTAMOVA, L. S., TUHTAEV, S. şi TADJIEV, S., Him. Prom. nr. 6, iun. 1981, p. 342—343.

G.G.

Sinteza monoacilureelor şi a amestecurilor acestora în vederea utilizării lor drept îngrăşăminte cu acţiune prelungită. Pornind de la acizii alifatici monocarbonici, rezultaţi în producţia caprolactamei, sau sintetizat o serie de tipuri de monoacilureee şi de amestecuri ale acestora. Reacţia de condensare a acizilor carbonici deşeu cu ureea s-a efectuat în acid sulfuric oleum, la temperatura de 50—90°C, fiind urmată apoi de separarea cu apă a acilureelor formate. S-a stabilit că prin creşterea concentraţiei de SO_3 conţinut în H_2SO_4 oleum, randamentul de formare a tioureelor creşte. Folosind un amestec iniţial de acizi carboxilici format din 40,8% acid capronic, 56,5% acid valerianic, 1,9% acid oleic şi 0,8% acid propionic, utilizînd în reacţia H_2SO_4 oleum şi 65%, s-au obţinut randamente de sinteză de circa 90%. Acilureele sintetizate au dat rezultate bune ca stimulatori de creştere a unor culturi (porumb, secară ş.a.).

KRAVCENIA, N. A. şi BUROV, V. I., Him. Prom. nr. 6, iun. 1981, p. 334—335.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa factorilor tehnologici asupra comportării impurităţilor în procesul de reducere magneziotermică a tetraclorurii de titan. Folosind atomi marcaţi (^{18}O) s-a urmărit influenţa parametrilor tehnologici ai procesului de reducere a $TiCl_4$ cu Mg metalic, asupra impurificării buretelui de titan obţinut. S-a stabilit că oxigenul prezent în magneziul introdus în şarjă, impurifică partea inferioară şi parţial, partea centrală a blocului de burete de titan format. Compuşii oxidici, conţinuţi în tetraclorura de titan, impurifică în special zonele periferice ale buretelui. Mărirea vitezei de alimentare cu $TiCl_4$ şi a temperaturii procesului de reducere pînă la 900°C, duc la scăderea conţinutului de oxigen în Ti obţinut.

ALEKSANDROVSKI, S. V. şi ZAHAREVICI, A. A. J. Pricl. Him. 54, nr. 4, apr. 1981, p. 721—723.

Influenţa concentraţiei componentelor iniţiale asupra echilibrului procesului de obţinere a sulfului elementar în sistemul $SO_2—O_2—CH_4—N_2$. În prezent, în vederea valorificării complexe a materiilor prime, precum şi pentru protecţia mediului împotriva acţiunii nocive a gazelor reziduale cu conţinut de SO_2, a început să se aplice o nouă tehnologie, bazată pe separarea sulfului elementar prin reducerea SO_2 cu metan, la temperaturi ridicate (1173—1773°K). În scopul definitivării tehnologiei, s-a studiat sistemul $SO_2—O_2—CH_4—N_2$, în care, în condiţiile de lucru, au fost identificate 12 componente. Pe baza analizei termodinamice a sistemului arătat, s-a stabilit că valorificarea sulfului decurge în condiţii optime la temperaturi de 1173—1473°K şi la un raport al produselor iniţiale $CH_4 = 0{,}5(O_2 — SO_2)$.

SIŞKINA, L. D., şi KALNIN, E. I., J. Pricl. Him., 54, nr. 4, apr. 1981, p. 798—804.

Ceramică pe bază de cuarţ cu liant silico-fosfatic. În vederea ieftinirii procesului de fabricare a produselor ceramice pe bază de cuarţ, s-a cercetat înlocuirea sticlei de cuarţ prin nisip cuarţos şi a liantului pe bază de gel de silice prin acid ortofosforic, care, în decursul procesului de sinterizare, trece în compuşi silicofosfatici. Produsele ceramice, obţinute prin sinterizarea şarjelor elaborate, au avut o rezistenţă mecanică bună şi o rezistenţă la acizi ridicată. În ceramica obţinută au fost identificaţi doi compuşi silicofosfatici: $SiO_2.P_2O_5$ şi $2SiO_2.P_2O_5$.

MELNIK, I. M. şi BELIK, I. G., Izv. Visşih. Ucebn. Zavad., Him. i Him Tehnol., 24, nr. 4, apr. 1981, p. 468—470.

Sticla tehnică în industria chimică. Articolul informează asupra stadiului şi tendinţelor în utilizarea pentru construcţia de aparate şi instalaţii a sticlei în general şi, în speţă, a sticlei de borosilicat 3,3. Aceasta conţine în principiu 81% SiO_2 şi 13% B_2O_3 şi se distinge mai cu seamă printr-o rezistenţă universală la coroziune (excepţie făcînd HF, acidul fosforic concentrat şi soluţiile alcaline concentrate şi fierbinţi) şi printr-un coeficient de dilatare termică mic. Pentru construcţia de aparate ea poate fi combinată cu numeroase materiale, ca grafitul, tantalul, titanul şi materialele plastice fluorurate (de tip teflon). Într-un capitol rezervat construcţiei de conducte din sticlă, se arată că s-au realizat sisteme care rezistă pînă la 4 bar suprapresiune şi 200°C temperatură de regim. Legat de conducte, se discută armăturile şi pompele de circulaţie proiectate după principiul cuburilor de construcţie. În industria chimică, sticla este tot mai mult utilizată în ultimul timp pentru fabricarea produselor ultraspeciale. În acest sens, articolul oferă ca exemple grupele standardizate pentru gazele reziduale, recuperarea solvenţilor, adsorbţia, rectificarea/striparea, extracţia, recircularea acizilor reziduali. Cu privire la recipienţii de presiune din sticlă sînt scoase în evidenţă unele măsuri tehnico-organizatorice menite să uşureze utilizarea acestor dispozitive. În încheiere se arată că, deşi fabricarea sticlei este un proces energo-intensiv, faptul că materia primă necesară nu este de provenienţă petrolieră, asigură un viitor promiţător utilizării sticlei în construcţia de aparatură chimică.

RADKE, M., Chem. Ind., 104, (33), nr. 6, iun. 1981, p. 364—367.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Îmbunătăţirea tehnologiei de obţinere a clorofosului. Clorofosul, obţinut industrial prin reacţia dintre dimetilfosfit şi cloral, conţine circa 80% produs de bază şi o serie de impurităţi, printre care: dimetilfosfit, cloral, acid fosforos, *o,o*-dimetil-2,2-diclorvinilfosfat ş.a. S-a stabilit experimental că se poate îmbunătăţi considerabil calitatea clorofosului, efectuînd separarea acestuia din soluţia neutralizată prin cristalizare. Cristalizarea se face în mod avantajos prin precipitare cu hidrocarburi parafinice. O îmbunătăţire a procesului se obţine de asemenea prin înlocuirea cloroformului din proces cu tetraclorura de carbon.

PANFILOV, V. I., ABRAMOV, I. A. şi VARAKOSOVA E. A., Him. Prom., nr. 6, iun. 1981, p. 331—332.

G.G.

Gaze reziduale de la celofibră ca materie primă pentru obţinerea acidului sulfuric. Se prezintă succint procedeele tradiţionale pentru reţinerea, respectiv neutralizarea conţinutului de sulf al gazelor reziduale de la fabricarea celofibrei (unde pentru 100 kg celofibră se utilizează 35 kg sulfură de carbon). Faţă de acestea, noul procedeu enunţat în titlu prezintă avantajul de a putea reutiliza, în mod indirect, gazele reziduale pentru producerea celofibrei. Soluţia tehnică găsită la uzina din Kelheim a firmei Hoechst AG (Frankfurt/M) se bazează pe vecinătatea unei instalaţii de acid sulfuric capabilă să preia 1/15 din cantitatea de gaze reziduale de la fabrica de celofibră şi recurge la două sisteme de gaze evacuate: unul pentru gazele combustibile dar neexplozibile şi celălalt pentru gazele necombustibile; gazele din primul sistem sînt introduse ca gaze combustible, iar cele din sistemul al doilea ca gaze pentru întreţinerea arderii, în instalaţia de acid sulfuric. Se accentuează importanţa unui control riguros al gazelor reziduale, inclusiv al compoziţiei lor chimice (sulf, oxigen). Cu ajutorul instalaţiei descrise s-a reuşit să se valorifice circa 80% din cantitatea iniţială de gaze reziduale rezultate la fabrica de celofibră, restul inevitabil fiind evacuat în atmosferă după o diluare corespunzătoare reducerii concentraţiei lor de H_2S sub 0,08 mg/m³.

SCHMITT, M., Chem. Ind., 104, (33), nr. 5, 1981, p. 286—290.

A.W.

MEDICAMENTE

Interacţiunile între anestezice locale şi pluoronice şi influenţa lor asupra difuziunii substanţei active. Pluronicele, poli (oxetilen)-poli(oxipropen), pe lîngă o serie de aplicaţii, sînt utilizaţi ca substanţă auxiliară la prepararea unor dispersii solide. În lucrarea de faţă sînt cercetate interacţiunile posibile între Pluronic F 68 şi cîteva anestezice locale, folosindu-se în acest scop dializa la echilibru. La cercetarea comparativă a şase anestezice locale, cu analiza de echilibru, rezultă că benzocaina, la $pH = 6,0$ manifestă cea mai intensă interacţiune cu Pluronic F 68. Capacitatea de legare, c_i/c_0, unde c_i = concentraţia de medicament în compartiment cu pluronic, iar c_0 = concentraţia de medicament, fără Pluronic, scade, odată cu creşterea concentraţiei substanţei auxiliare, în seria benzocaină > cincocaină > tetracaină > butacaină > amilocaină > procaină. Odată cu creşterea tendinţei de interacţiune, creşte energia liberă. Pentru calcularea altor mărimi termodinamice a fost cercetată capacitatea de legare, c_i/c_0, a Pluronic F 68 faţă de benzocaină, în domeniul 20—37°C. S-a constatat că, cu creşterea temperaturii, scade liniar energia liberă. Dependenţa de temperatură a interacţiunilor benzocainei au fost confirmate şi prin cercetări de solubilitate. Prin cercetări de dializă, într-un model trifazic, cu hexan ca strat lipidic, prin difuziunea printr-o membrană de silastic cît şi prin modelul de resorbţie după Stricker rezultă o încetinire a difuziunii in vitro, ca urmare a interacţiunilor. Între capacitatea de legare, c/c_0, comportarea la solubilizare şi constantele vitezei de difuziune ale celor patru modele de difuziune au fost găsite relaţii liniare. Aceste relaţii au fost găsite şi între constantele vitezei de difuziune ale celor patru modele de resorbţie. Cu diferitele modele de difuziune nu a fost stabilită numai o interacţiune între benzocaină şi Pluronic F 68, ci şi că influenţa vitezei de difuziune, în privinţa mărimii ei, corespunde în aceste modele. Toate modelele alese sînt adecvate pentru cercetarea modificărilor difuziunii benzocainei prin pluronice. Ele pot fi corelate prin dializa la echilibru, cît şi prin cercetări de solubilitate.

FRÖMMING, K.-H. şi GHALY, G. M., Pharm. Ind., **43**, nr. 4, apr. 1981, p. 371—375.

E.B.

Analiza dimensională a calităţii o metodă pentru optimizarea muncii necesare pentru controlul de calitate a preparatelor farmaceutice. Cînd în cadrul controlului de calitate în industria farmaceutică se apreciază calitatea produselor farmaceutice pe baza mai multor caracteristici de calitate, se ridică de la sine întrebarea în ce măsură se poate reduce numărul de caracteristici de calitate fără să se reducă cantităţile de informaţii cerute. În articol este descris un procedeu care răspunde la problemă. Acest procedeu, care se bazează pe împreunarea principiilor a două metode statistice, altfel analoge, anume analiza factorilor şi metoda componentelor principale, urmăreşte stabilirea numărului minim de dimensiuni necesare pentru o suficientă caracterizare a calităţii unui preparat farmaceutic, pe considerente că drept urmare a corelaţiilor statistice între datele rezultate din diferite teste de calitate a unui preparat farmaceutic, o parte din caracteristicele de calitate pot fi considerate în plus şi deci pot fi excluse din cantitatea de teste de calitate prescrise. Astfel, din exemplul ilustrativ de aplicare a metodei în domeniul controlului de calitate a unor suspensii farmaceutice rezultă că cercetarea caracteristicilor de calitate poate fi redusă de la şapte la două caracteristici, fără ca informaţiile să sufere.

ZACEK, H., Pharm, Ind., **43**, nr. 3, mart. 1981, p. 287—291.

E.B.

Activitatea „GOT" (= glutamic-oxalacetic-transaminază) şi sau „LDH" (= lactat-dehidrogenază) ca un „titru" al extractelor comerciale de organe din ficat şi placentă. În prezentul articol autorii examinează posibilitatea de a da un „titru", în unităţi de activitate enzimatică a proteinelor/g proteine, unui produs farmaceutic din ficat sau din placentă, prin determinarea concentraţiei enzimelor caracteristice. Apare o relaţie satisfăcătoare între „titrul" enzimelor specifice şi conţinutul în reziduu uscat şi proteine al extractelor de organe. Diferenţa dintre conţinutul scontat de reziduu sau de proteină (pe baza concentraţiei medii a enzimei) şi conţinutul determinat în realitate nu depăşeşte 7%. Nivelele enzimelor caracteristice, existente şi determinabile în citoplasmă, mitochondri şi în microsome par să reprezinte o metodă simplă şi uşor verificabilă de recunoaştere a naturii organului animal într-un preparat comercial.

DE ARCANGELIS, A., GRASSI, M. C. şi AJELLO, A., Boll. Chim. Farm., 119, nr. 12, dec. 1980, p. 710—718.

A.W.

Formarea şi caracterizarea unor soluţii suprasaturate din înglobări de medicamente în polivinilpirolidonă. 3. Cercetări polarografice. O cale pentru obţinerea unor indicaţii asupra activităţii unor soluţii suprasaturate, care rezultă prin înglobarea de medicamente foarte greu solubile în polivinilpirolidonă, este dializa dinamică. Altă modalitate pentru a obţine date adecvate cu privire la activitatea unor soluţii foarte suprasaturate este polarografia directă a unor asemenea soluţii, metodică folosită de autor. El a folosit 7-nitrobenzodiazepine înglobate în polivinilpirolidonă. Curenţii de difuziune rezultaţi au fost folosiţi drept măsură de caracterizare a soluţiilor. Procedeul este rapid şi nu necesită efectuare de modificări a soluţiilor. La toate medicamentele cercetate — nitrazepam, clonazepam şi flunitrazepam — s-au obţinut rezultate similare. Activităţile soluţiilor au fost de 13 ori, respectiv de 16 ori, respectiv de 9 ori mai mari decît activităţile soluţiilor saturate ale medicamentelor respective. În multe cazuri, activităţile relative stabilite sînt egale cu cele teoretice sau, în soluţii foarte suprasaturate, sînt aproape de acestea. În cazul nitrazepamului, ele sînt comparabile cu cele stabilite prin dializa dinamică. Între înglobările substanţei active în polivinilpirolidonă de diferite mase moleculare nu sînt diferenţe de comportare. Un model fizic reflectă corelaţia dintre concentraţia totală a substanţei active şi curentul de difuziune, ţinînd seamă de formarea de complecşi între substanţa activă şi polivinilpirolidonă. Între acest model şi datele experimentale există o bună corelaţie.

MERKLE, H. P., Pharm. Ind., **43**,, nr. 4, apr. 1981, p. 380—388.

E.B,

LACURI ŞI VOPSELE

Profilul de proprietăţi al sistemelor de lacuri transparente acril-melaminice ca măsură de evaluare pentru comportarea substanţei la intemperii naturale sau artificiale. 2. Influenţarea proprietăţilor de deformare şi rezistenţă de către componentele tipice ale intemperiilor. Proprietăţile de deformare şi de rezistenţă ale lacurilor, care pot fi aplicate în sensul teoriei elasticităţii şi rezistenţei, pot fi determinate cu suficientă exactitate numai pe pelicule libere. În lucrare sînt prezentate metodele care s-au dovedit eficace pentru determinarea proprietăţilor de deformare şi de rezistenţă a unor pelicule de lacuri acril-melaminice, proprietăţi care pot fi folosite pentru evaluarea parametrilor de intemperii şi compararea diferitelor modificaţii de lacuri transparente. Se discută acţiunea căldurii, umidităţii şi a unor radiaţii bogate în raze ultraviolete asupra comportării la deformare şi rezistenţei lacurilor transparente acril-melaminice. Se arată în ce măsură determinarea durităţii sub sarcină minimă este adecvată pentru evaluarea modificărilor lacurilor sub influenţa intemperiilor.

MÜLLER, K., BARTH, Th. şi BOXHAMMER, J., Farbe Lack, **87**, nr. 5, mai, 1981, p. 364—367.

E.B.

Determinări comparative de densitate pe produse alese din industria lacurilor şi vopselelor şi consecinţele pentru practică. Vopselele şi lacurile sînt alcătuite de regulă din solvent şi pigmenţi coloraţi, care numai

în cazuri rare prezintă densităţi identice. Ca urmare a dependenţei de proprietăţile reologice, ele tind mai mult sau mai puţin să se separe. Fenomene de sedimentare la lacuri şi vopsele nu apar în general, încît să se manifeste la determinări de densitate. Dacă se ţine seamă, însă, de cerinţele de exactitate de $\pm 2‰$, atunci influenţele dîn această ordine de mărime ca urmare a sedimentării, trebuie luate în considerare. Diferenţele de densitate în cadrul unei şarje care trebuie condiţionată influenţează precizia umplerii cînd se face în funcţie de greutatea şarjei. Determinarea densităţii trebuie efectuată separat, ceea ce reprezintă o operaţie suplimentară. Rezultatele prezentate în articol, provenite de la Serviciul de măsuri şi etaloane din Berlin, dau indicaţii cu privire la problemele speciale jvite la determinarea densităţii lacurilor şi vopselelor şi ilustrează limitele diferitelor procedee.

BAUMGARTEN, D., Farbe Lack, 87, nr. 5, mai 1981, p. 375—381.

E.B.

Determinarea mărimii particulelor de pigmenţi minerali cu ajutorul unei centrifuge. O granulă de pigment înglobată într-un liant poate fi alcătuită fie din aşa-numitele „particule primare" sau din aglomerate de particule primare, numite şi „particule secundare". Atît particulele primare, cît şi aglomeratele pot avea diferite mărimi. De însemnătate pentru practică sînt dimensiunile particulelor atît primare cît şi secundare. Ele sînt determinate, însă, prin metode diferite. Centrifuga de sedimentare 400 SZF este foarte adecvată pentru măsurarea granulometriei particulelor primare ale pigmenţilor. Ea permite un mod de lucru perfect automat, prin măsurarea presiunii în timpul sedimentării, reprezentînd astfel avantajul de a fi o metodă rapidă. Sînt discutate influenţa unei dispersări prealabile şi a condiţiilor de determinare asupra fineţii determinării. Se prezintă avantajele aparatului faţă de cele ale aparatelor folosite pînă în prezent.

LAUER, O. Fabre Lack, 87, nr. 5, mai 1981, p. 381—386.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Producerea de ţiţei din şisturi bituminoase. Cererea crescîndă de energie a impus găsirea şi dezvoltarea unor surse energetice complementare. Astfel, şisturile bituminoase au devenit din ce în ce mai interesante, datorită rezervelor mari, estimate la 900 bilioane tone, localizate în principal în Canada, Venezuela, U.R.S.S. şi S.U.A. Circa 20% din aceste rezerve, ceea ce ar reprezenta 180 bilioane tone, pot fi utilizate folosind stadiul actual de dezvoltare a tehnologiei. Elaborarea unor procese noi, competitive, de recuperare avansată a ţiţeiului din şisturi ar putea dubla rezervele de ţiţei ale globului. În scopul utilizării eficiente a şisturilor bituminoase o atenţie deosebită trebuie acordată optimizării sistemelor complexe, care includ procese de fabricare a hidrogenului şi de hidrogenare a acestor şisturi.

BONSE, W., Erdoel Erdgas Z., 96, nr. 12, dec. 1980, p. 436—443.

I.B.

Chimicale pentru recuperarea avansată a ţiţeiului. Descrierea adimensională a presiunii de extracţie şi a forţelor de reţinere în zăcămînt prin capilaritate şi datorită vîscozităţii, a condus la determinarea factorilor caracteristici necesari simulării procesului de extracţie a ţiţeiului. Sînt discutate criteriile de selecţie a chimicalelor pentru mărirea gradului de recuperare a ţiţeiului din zăcăminte şi este propus un mecanism de recuperare avansată a ţiţeiului, care impune formarea intermediară a unor microemulsii. Sînt prezentaţi agenţii activi de suprafaţă capabili să formeze aceste microemulsii şi este subliniată importanţa tensiunii de umectare pentru asigurarea unui grad de recuperare cît mai avansat.

NEUMANN, H. J., Erdoel Erdgas Z., 96, nr. 1, ian. 1981, p. 29—33.

I.B.

COROZIUNE

Despre detectarea şi cauzele coroziunii pătrunse în cursul pasivării fără curent exterior a materialelor de construcţie din fier, în soluţii apoase. Articolul prezintă mai întîi detaliat posibilităţile pasivării fără curent exterior a materialelor de construcţie din fier în sisteme apoase, prin oxigenul dizolvat, insistîndu-se asupra efectului de pasivare sinergetic. Se arată apoi că, în timpul acestui proces de pasivare, apare coroziunea pătrunsă, dacă soluţia care vine în contact cu metalul sărăceşte în oxigen sau dacă *p*H-ul ei scade datorită dizolvării de impurităţi sub valoarea minimă, *p*Hcrit, neapărat necesară pentru pasivare. În afară de aceasta, specii de anioni agresive, ca Cl^-, SO_4^{2-} şi NO_3^- pot duce peste o concentraţie minimă dependentă de sistem, la coroziune pătrunsă. Susceptibilitatea materialelor de construcţie din fier la coroziunea pătrunsă poate fi micşorată, între anumite limite, printr-o creştere relativ mică a *p*H-lui soluţiei.

REINHARD, G., Korrosion, 12, nr. 2, 1981, p. 62—77.

A.W.

Influenţa curentului de polarizare asupra funcţionării celulei de modelare a coroziunii în sol. În scopul studierii coroziunii din sol şi a protecţiei catodice, autorul a efectuat cercetări potenţistatice cu o celulă pentru modelarea coroziunii din sol. Aceste cercetări au confirmat pe de o parte imaginile privind mecanismul coroziunii din sol, iar pe de altă parte au precizat datele descriind condiţiile de coroziune. Studiul a oferit relaţii cantitative între viteza de coroziune şi potenţialul de electrod. Pe baza datelor măsurătorilor, polarizarea catodică nu oferă o protecţie totală în cazul îndeplinirii criteriului acceptat pînă acum al protecţiei (— 0,85V, faţă de electrodul de sulfat de cupru), dar viteza de coroziune în acest caz devine neglijabilă din punct de vedere tehnic.

KRIVIÁN, L., Korróziús Figyelö, 21, nr. 1, 1981, p. 8—12.

A.W.

Utilizarea spectrometriei de masă cu ioni secundari în cercetările de coroziune. La baza procedeului din titlu (Secundar Ion Mass Spectrometria, SIMS) stă faptul că, dacă ioni cu energia relativ mare (peste 50 eV, de obicei 1—20 keV) se ciocnesc de un corp solid, smulg de pe suprafaţa acestuia, adică din stratul exterior de 1—2 atomi, datorită transferului de energie, particule, atomi, grupe de atomi (pulverizare, „sputtering"). O fracţiune relativ mică (10^{-4} — 1%) din materialul pulverizat pleacă sub formă ionică (emisie secundară de ioni). Atricolul prezintă schema de principiu a aparatelor pentru SIMS. Se expun apoi posibilităţile de cercetare oferite de SIMS: detectarea tuturor elementelor în probe solide, determinarea frecvenţei izotopice a elementelor, studiul „in situ" al microimpurităţilor, al compoziţiei straturilor superficiale monoimoleculare, stabilirea distribuţiei elementelor în straturi subţiri (10—1000 nm), identificarea unor molecule anorganice şi organice. Sînt rezumate principalele probleme ale analizei cantitative şi de adîncime prin SIMS. Ca exemple de aplicare a metodei SIMS în cercetările de coroziune se discută detectarea hidrogenului în fază solidă, studiul formării straturilor subţiri de oxizi metalici, studiul coroziunii cu microsondă onică, şi studiul reacţiilor straturilor de dimensiuni atomice.

RIEDEL, M., Korróziós Figyeló, 21, nr. 1, 1981, p. 3—8.

A.W.

APE REZIDUALE

Oxidarea cu hipoclorit a amoniacului. Îndepărtarea efectivă a amoniacului din ape reziduale prin iradiere cu UV. Hipocloriţii, mai ales hipocloritul de sodiu, oxidează amoniacul sau ionul amoniu în apă. Ei sînt sensibili faţă de lumină, descompunîndu-se în oxigen şi ion clorat împreună cu ion clorură. Studii efectuate în laboratorul în care lucrează autorii au arătat că iradierea cu hipoclorit

permite oxidarea completă a unor substanţe organice care pe altă cale nu poate fi realizată. În articol se descrie efectul iradierii la oxidarea cu hipoclorit a amoniacului şi factorii care o influenţează. Experimentările au fost făcute comparativ între reacţiile la întuneric şi sub iradiaţii. S-a constatat în cazul reacţiilor efectuate la întuneric că viteza reacţiei depinde de raportul relativ ox/NH_3 ca şi de *p*H-ul soluţiei. Iradierile cu UV accelerează sensibil viteza de descompunere a cloraminelor, a căror prezenţă este nefavorabilă. Este afectată de asemenea formarea unor produse secundare, cum ar fi NO_2 şi NO_3. Efectul de accelerare datorit iradierii cu UV poate prezenta un avantaj aplicativ la tratarea apelor industriale. Ea prezintă avantaj şi faţă de tratamentul cu cărbune activ, folosit pentru îndepărtarea cloraminelor, datorită aplicabilităţii ei la diferite valori de *p*H. Se discută influenţa iradierii în legătură cu mecanismul reacţiei de eliberare de azot, în particular cu procesul după formarea rapidă de cloramine.

KIMURA, M. şi OGATA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 11, noiem. 1980 p. 3198—3201.

E.B.

Influenţa aditivilor asupra emisiilor de SO_3 şi de NO_x într-un arzător de combustibil lichid. A fost descris un arzător de dimensiuni reduse, construit pentru studierea influenţei diferiţilor aditivi asupra emisiilor poluante degajate la arderea uleiurilor combustibile de vîscozitate ridicată. În proiectarea acestui arzător s-a urmărit un cost de operare cît mai mic, o manipulare uşoară, cu debite reduse de aer şi de combustibil. Au fost testate două tipuri de aditivi, organici şi anorganici. Conţinutul de SO_3 şi de NOx din gazele de ardere a fost determinat în funcţie de concentraţia de aditiv şi de oxigenul rezidual.

DAVINI, P., MORELLI, F., TARTARELLI, R., PENNACCHI, A. şi BELLI R., Riv. dei Comb., **35**, nr. 1, ian. 1981, p. 45—49.

I.B.

Rinul: Proveniența poluării şi actuala calitate a apelor. Articolul discută originea poluării, variaţia ei în timp şi gradul ei actual. Se arată care au fost mecanismele naturale şi activităţile umane, care s-au opus pînă în prezent poluării. În capitole separate sînt analizate conţinuturile în substanţe anorganice şi organice ale Rinului. Din prima categorie se discută conţinutul de metale grele (Zn, Cr, Pb, Cu, As, Cd, Hg), de cloruri, de elemente eutrofiante (N şi P). În cazul substanţelor organice, tratarea se face pe global, pe substanţe individuale, pe acizi humici, pe compuşi organici cu clor, pe hidrocarburi şi pe alţi compuşi, (de exemplu, fenoli, detergenţi, nitrocompuşi, acizi sulfonici). În concluzie se recomandă tuturor statelor riverane să-şi intensifice eforturile pentru protejarea Rinului de poluare.

MALLE, K.-G., Chem. Ind., **104**, 33 nr. 6, iun. 1981, p. 355—361.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Cercetări cu privire la răspîndirea unor gaze şi vapori inflamabile în instalaţii chimice. La evaluarea locurilor de muncă, trebuie să se ţină seamă de răspîndirea spaţială a zonelor cu pericol de incendiu sau explozie. În acest scop este necesar să se cunoască cantităţile de gaze sau vapori care ies, precum şi situaţiile de răspîndire. În lucrarea prezentată se încearcă să se cuprindă rezultatele cercetărilor efectuate anterior pentru a putea schiţa problematica necesară. Ca aspecte sînt discutate: locurile de ieşire a gazelor şi vaporilor inflamabili în instalaţii chimice, la funcţionare normală; cantităţile de gaze sau vapori ieşite din instalaţii prin procese de aerisire, umplere şi destindere; răspîndirea unor amestecuri inflamabile în spaţii închise; răspîndirea unor amestecuri inflamabile în atmosferă.

BUSSENIUS, S., Chem. Tech. (Leipzig), **33**, nr. 5, mai 1981, p. 256—259.

E.B.

Durata de rămînere a sulfului antropogen în atmosferă. Bioxidul de sulf emanat în atmosferă uferă, în afară de procesul de transport, o serie de procese de coborîre, respectiv de îndepărtare. Durata de menţinere în atmosferă a compuşilor de sulf este determinată de cinetica unor interacţiuni fizico-chimice, dar şi de fluxul de substanţe. Se deduce formula matematică a acestuia din urmă, după care se discută cinetica interacţiunilor fizico-chimice la răspîn direa SO_2 în atmosferă, şi anume: oxidarea SO_2 la sulfat, (oxidarea SO_2 prin radicali şi în faza lichidă) şi depunerea (uscată şi umedă). Se deduce definiţia duratei de rămînere în atmosferă, în general, iar apoi a SO_2, în raport cu depunerea uscată şi cu cea umedă cît şi, în raport cu oxidarea SO_2, în raport cu oxidarea SO_2 rezultînd o durată de şedere totală. Se prezintă modul de calcul al şederii în atmosferă a sulfaţilor şi a sulfului total şi se arată că este posibilă determinarea duratei de şedere şi din debitul fluxului de substanţe.

MÖLLER, D., Z. Chem. **21**, nr. 2, febr. 1981, p. 41—47.

A.W.

DIVERSE

Structura internaţională variabilă a industriei chimice. Articolul a apărut iniţial în nr. din ian.—fabr. 1979 al revistei CEER din Tokio şi reflectă în esenţă situaţia conturată în adunarea generală anuală din oct. 1978 a EPCA (Asociaţia petrochimică europeană). Prezenta republicare conţine numai datele care şi-au păstrat actualitatea chiar după a doua creştere a preţurilor de petrol. În structura regională a industriei chimice mondiale este de aşteptat o deplasare în favoarea ţărilor europene din CAER, deoarece ritmul dezvoltării industriei lor chimice este considerabil mai mare decît în S.U.A. şi în Europa Occidentală. Participarea lor la producţia chimică mondială va creşte de la valoarea actuală de 22%, la 25% în cursul anilor '80, în timp ce a S.U.A. va scădea de la 30% la 25%, iar cea a Europei de Vest se va menţine în jurul valorii de 25%. Cu toate că ţările din CAER îşi dezvoltă industria chimică în primul rînd pentru acoperirea nevoilor lor interne crescînde, competitivitatea lor de export este în continuă creştere, datorită tranzacţiilor de compensaţie legate de importul de instalaţii din vest. Competiţia creşte şi mai mult în urma dezvoltării petrochimiei ţărilor producătoare de petrol, aceasta avînd o orientare îndreptată net spre export. Se discută, de asemenea, şi rolul altor ţări din Asia de exemplu al Japoniei. În ultima parte a articolului se tratează realitatea competiţiei internaţionale prin dumping, cît şi creşterea protecţionismului.

YAMAGUCHI, K., Magy. Kém. Lapja, **36**, nr. 1, ian. 1981, p. 19—27.

A.W.

Presemnalarea durabilităţii hîrtiilor. Pe baza cercetărilor efectuate, autorii au stabilit durabilitatea diferitelor sorturi de hîrtie. Ei au arătat că durabilitatea poate fi determinată numeric din variaţia forţei de rupere, cu ajutorul metodei noi de calcul folosită de autori. Durabilitatea este determinată în primul rînd de valoarea *p*H-lui extractului apos; sub aspectul durabilităţii este indicat ca fabricaţia hîrtiei să aibă loc într-un mediu neutru. Aceasta fiind cel mai avantajos, atît sub aspectul caracteristicilor de rezistenţă, cît şi sub cel al gradului de alb. Autorii au demonstrat că durabilitatea hîrtiilor fabricate la valori apropiate de *p*H=7 este de două ori mai mare decît în cazul unui *p*H=6 şi de opt ori mai mare decît în cazul cînd *p*H=5. Stabilitatea culorii este maximă de asemenea, la valori apropiate de *p*H=7. Pe baza constatărilor făcute, autorii propun ca fabricarea hîrtiei stabile la îmbătrînire, destinată arhivelor să se facă în mediu neutru.

HERNÁDI, S., Magy. Kém. Folyóirat, **8**, nr. 2, febr. 1981, p. 77—81.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

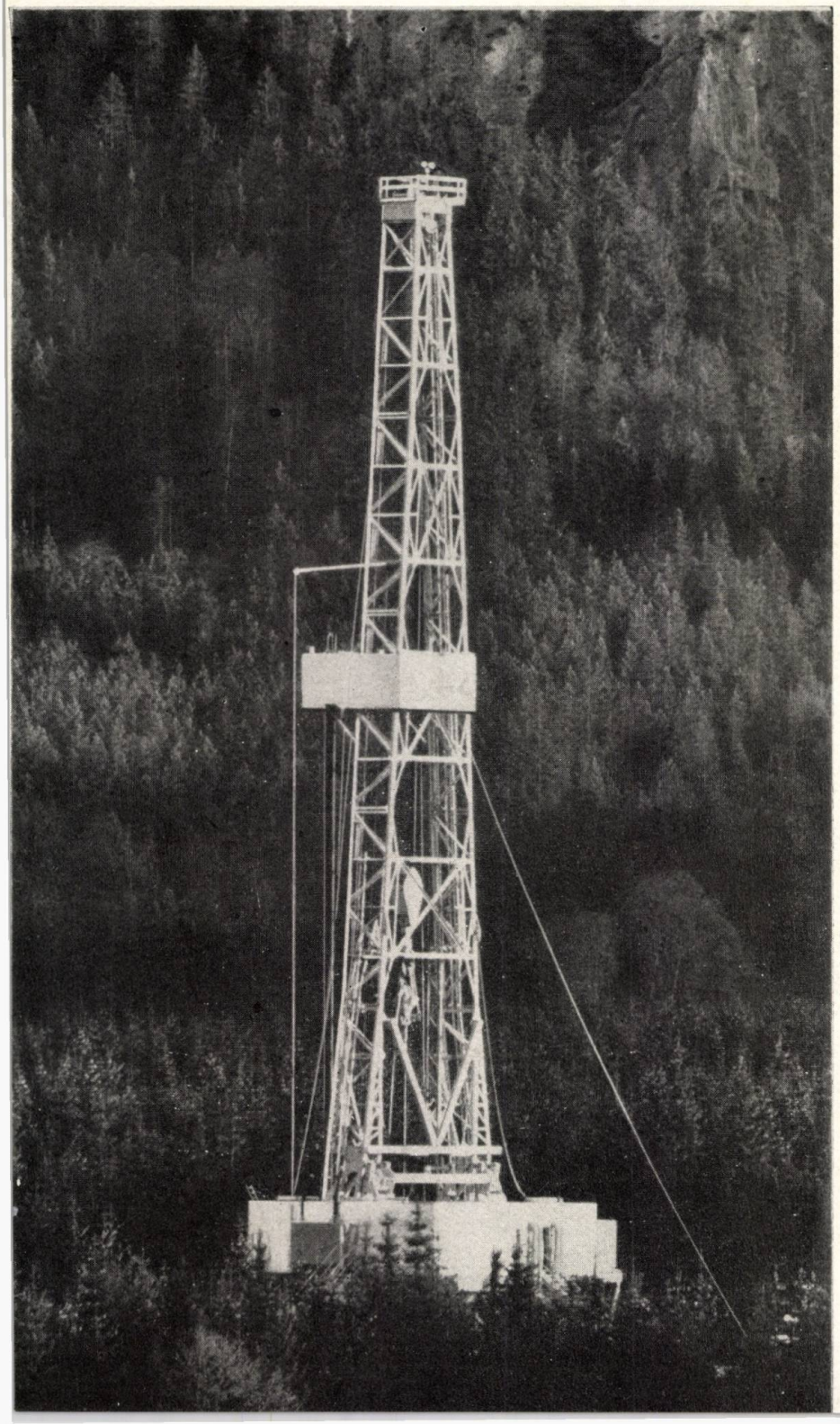
Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Creşterea productivităţii prin Hoechst:

Chimicalele noastre ajută industriei de petrol să extragă şi să producă mai eficace.



La forarea pentru descoperirea petrolului şi a gazului metan, la extragera şi la prelucrarea lor, folosirea de produse chimice ajutătoare devine din ce în ce mai importantă.

Hoechst, cu experienţa şi cu cercetarea sa ştiinţifică în toate domeniile chimiei, este partenerul dvs., care de ani de zile ajută gura de sondă şi în rafinării în vederea creşterii eficienţei şi productivităţii.

Pentru clătirea sondei s-au afirmat mărcile ®Tylose sau copolimeri, complet sintetice. La extragere ®Dissolvan asigură separarea de apă şi sare, iar ®Dodigen asigură protecţia contra coroziunii în conducte şi instalaţii. De asemenea şi la dezvoltarea de procedee secundare şi terţiare, Hoechst aduce contribuţii importante: de exemplu cu ajutorul bactericidelor, tensidelor şi polimerilor cu viscozitate ridicată.

Hoechst: Produse şi procedee care permit un trai mai sănătos, o producţie mai eficientă şi economisire de energie.

Informaţii detaliate obţineţi de la Hoechst Aktiengesellschaft, Reprezentanţa Tehnică, Hotel Dorobanţi/Cam. 103, Calea Dorobanţi nr. 1-7, Bucureşti

Hoechst

Over 30 countries of the world require the products of the

INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS

RÎMNICU VÎLCEA-ROMANIA

INORGANIC PRODUCTS:

calcium carbide, soda ash, sodium bicarbonate, aluminium sulphate, barium carbonate, liquid sodium silicate

CHLORO – CAUSTIC PRODUCTS:

chlorine, 50% solution sodium hydroxide, concentrated caustic soda, 32% hydrochloric acid, octanol, isobutyl alcohol, normal butyl alcohol, 2 ethylcaproic acid, propylene glycol, propene oxide, ethylene diamine, diisobutylamine, cyclohexylamine

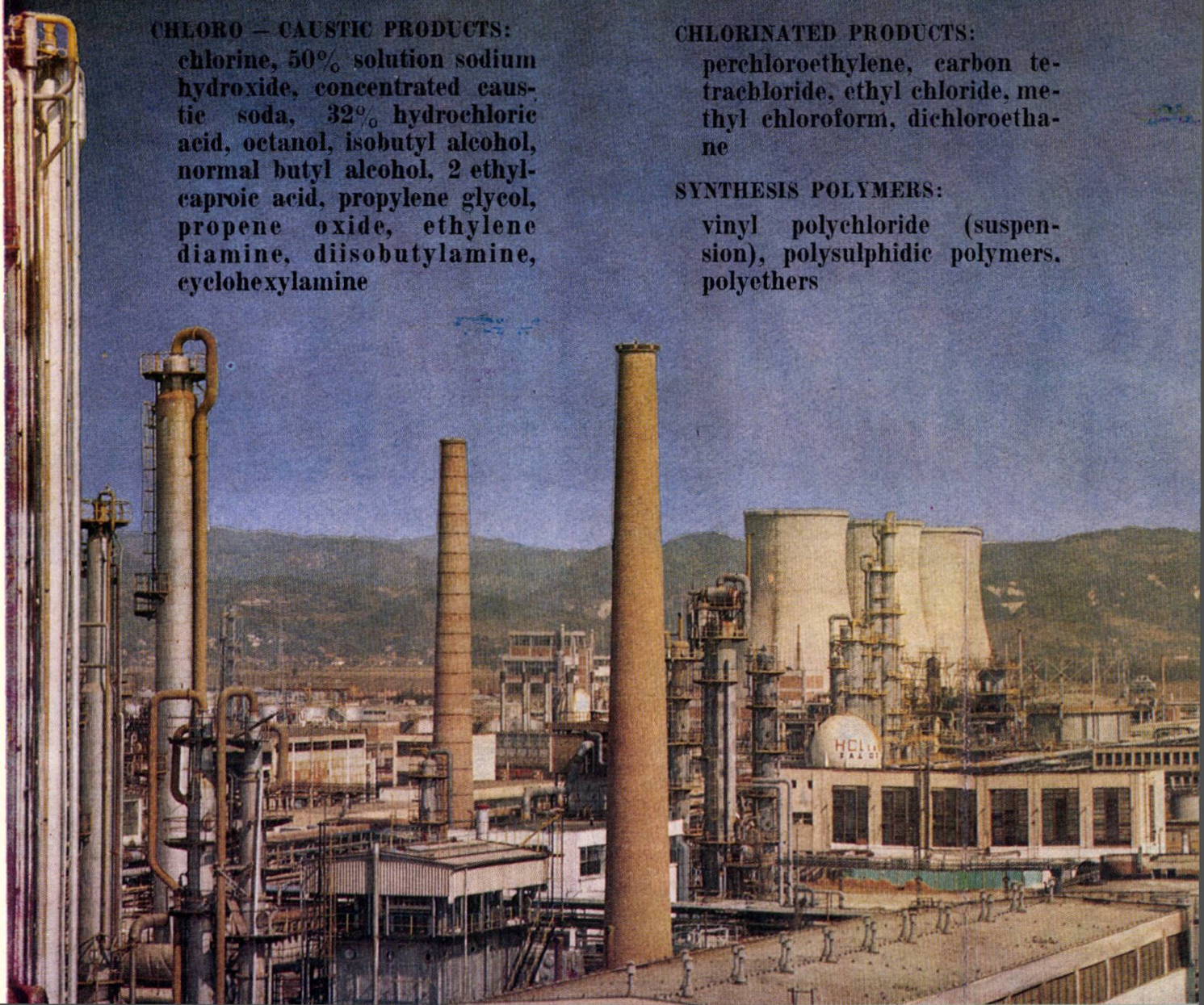
SYNTHESIS ORGANIC PRODUCTS

CHLORINATED PRODUCTS:

perchloroethylene, carbon tetrachloride, ethyl chloride, methyl chloroform, dichloroethane

SYNTHESIS POLYMERS:

vinyl polychloride (suspension), polysulphidic polymers, polyethers



PESTICIDES:

lindane, diizocarb, olticarb, oredon, copper oxychloride, copper polysulphide, soaked sulphur, mechlorane

Exporter:

CHIMIMPORTEXPORT
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT — Bucharest

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR INORGANIC PRODUCTS
Rîmnicu Vîlcea — ROMANIA
1, Uzinei Str. • Telephone: 1 61 01
Telex: 048216

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PRODUSE ANORGANICE
RÎMNICU VÎLCEA

Produce și livrează:

PRODUSE ANORGANICE: carbid, sodă calcinată, bicarbonat de sodiu, sulfat de aluminiu, carbonat de bariu, silicat de sodiu lichid

PRODUSE CLOROSODICE: clor, hidroxid de sodiu soluție 50%, sodă caustică solidă, acid clorhidric 32%

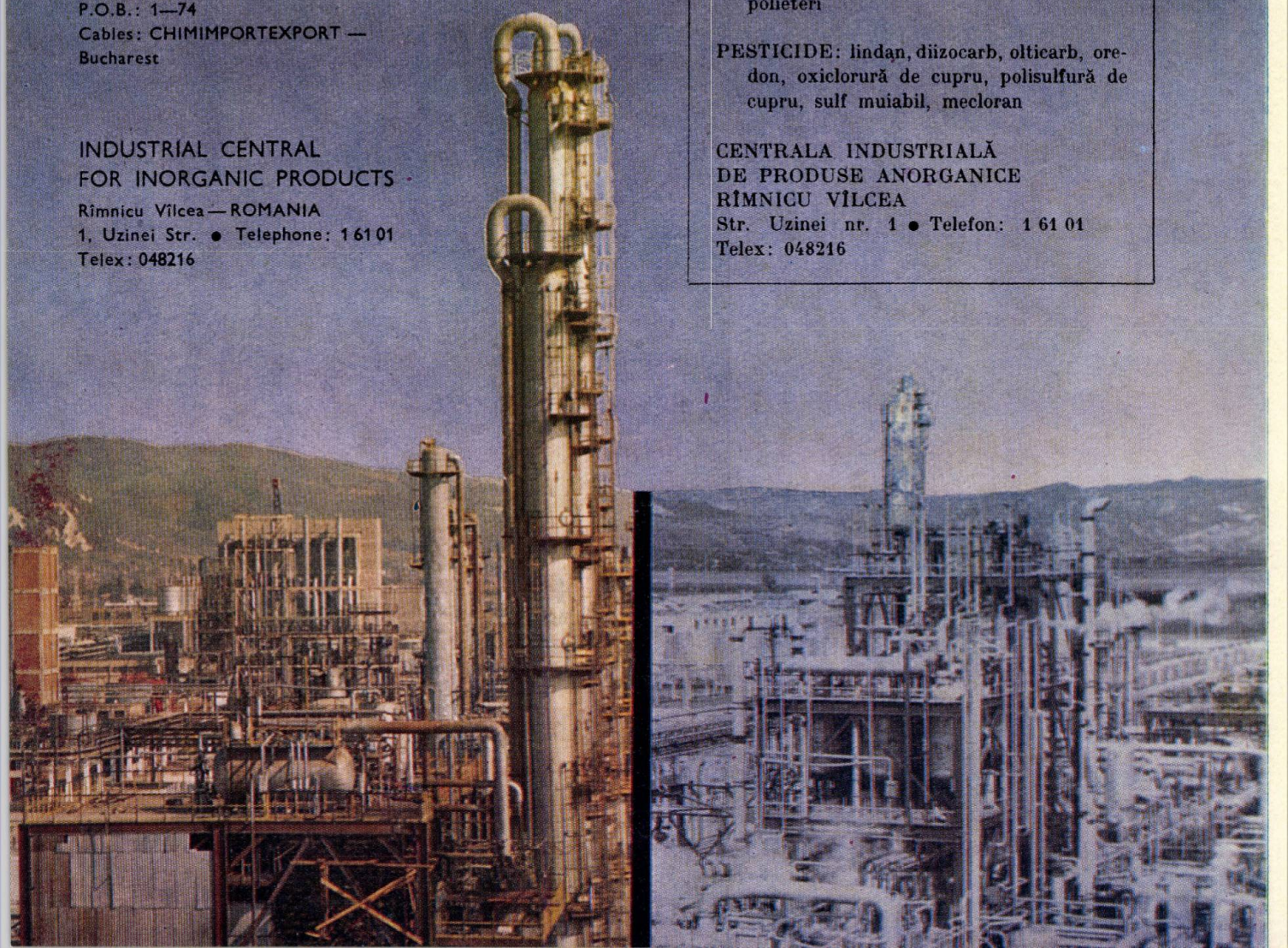
PRODUSE ORGANICE DE SINTEZĂ: octanol, izobutanol, normal-butanol, acid 2-etil-hexanoic, propilenglicol, propenoxid, etilendiamină, diizobutilamină, ciclohexilamină

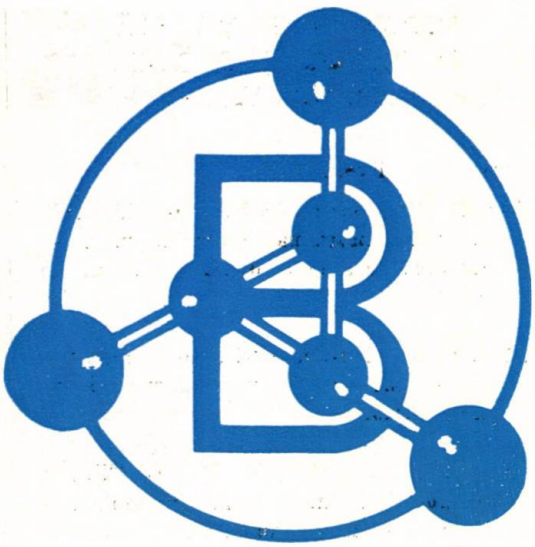
PRODUȘI CLORURAȚI: percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform, dicloretan

POLIMERI DE SINTEZĂ: policlorură de vinil (suspensie), polimeri polisulfidici, polieteri

PESTICIDE: lindan, diizocarb, olticarb, oredon, oxiclorură de cupru, polisulfură de cupru, sulf muiabil, mecloran

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PRODUSE ANORGANICE
RÎMNICU VÎLCEA
Str. Uzinei nr. 1 • Telefon: 1 61 01
Telex: 048216





IUPAC

MACRO'83

Bucharest • Romania
September 5-9, 1983

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1982

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

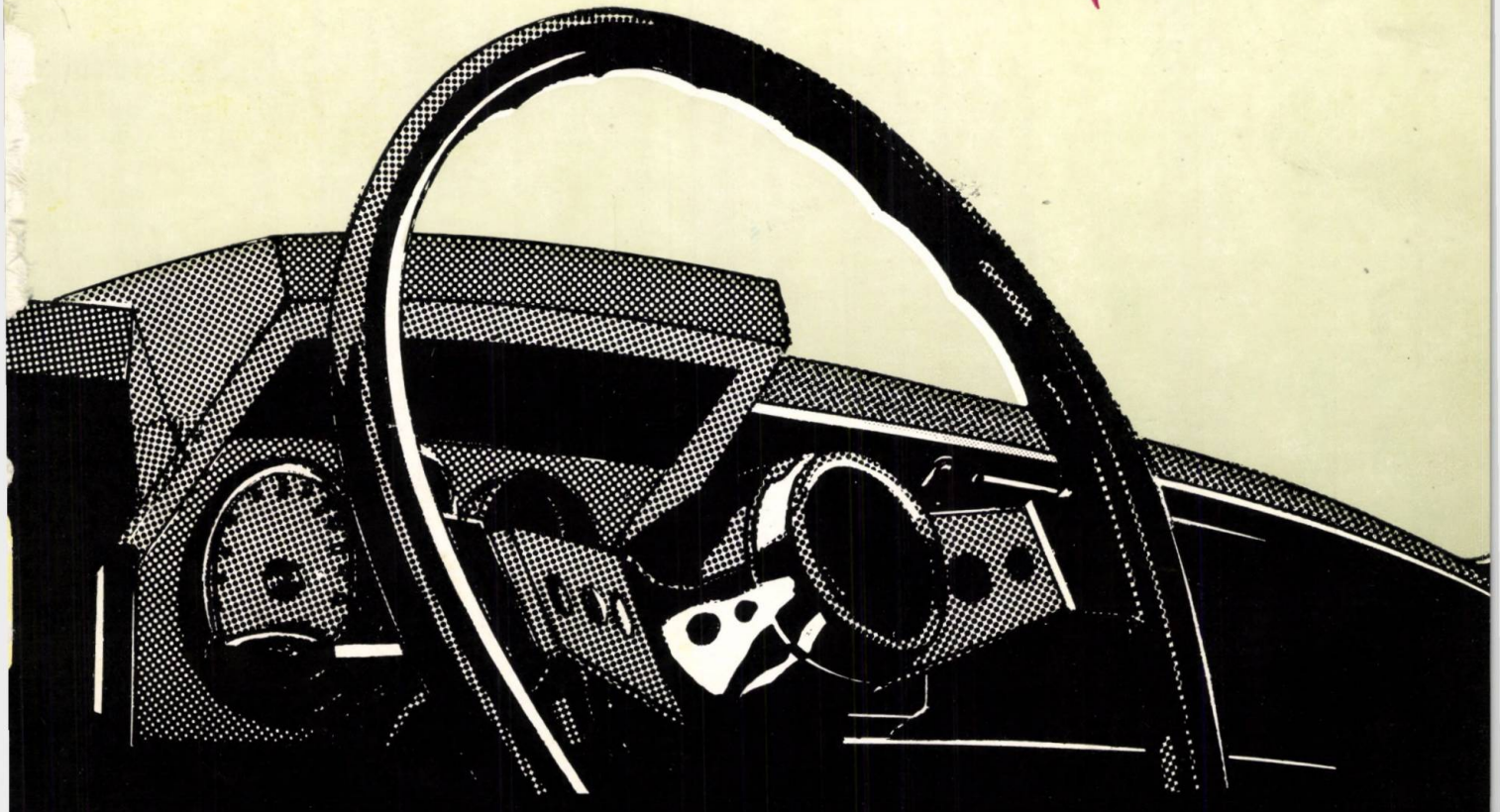
Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Administraţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4
telefon: 15 25 80—49 65 80, cont virament: 30.14.6.03.01 B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

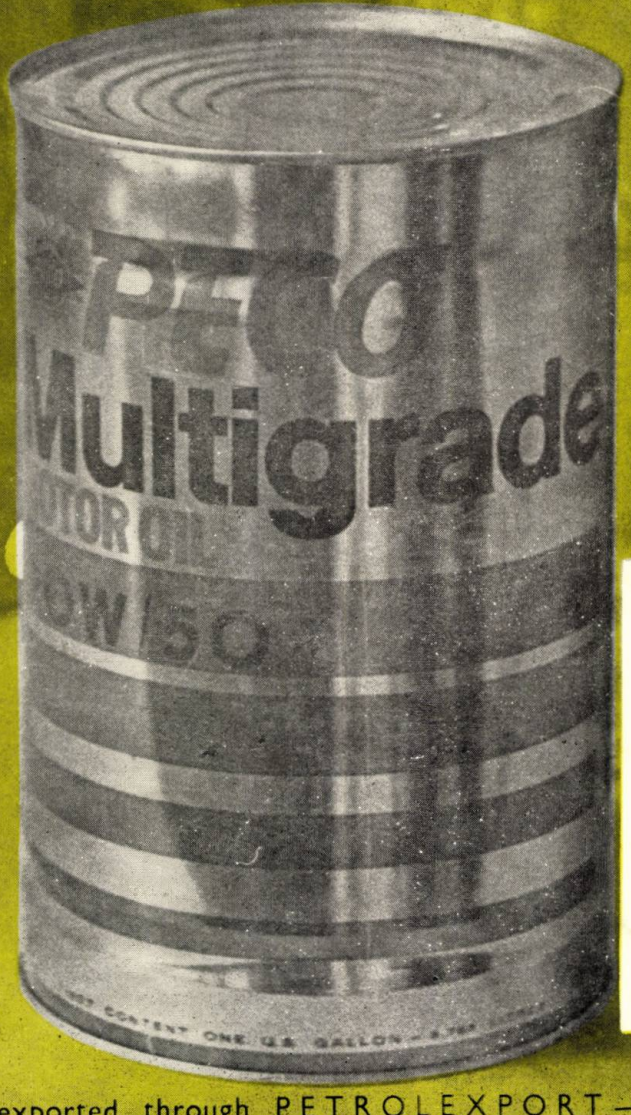
Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania

This is PECO offering you any lubes at reasonable prices

66

PECO lubricants able to meet market requirements

1982 APR 0 6



PECO MULTIGRADE MOTOR OILS
API SE/CC – MIL – L – 46152
SAE 10W/30 – 20W/40 – 20W/50

A range of high performance lubricants desig
for use in high speed automotive Diesel
gasoline engines used in road transport.
They exceed the performance requirements
MIL–L–46152 Specification, API Service Cl
fication CC for Diesel engines and SE for gaso
engines.

PECO HEAVY DUTY GEAR OILS
SAE 80–90–140

A range of oils suitable for gear boxes.
Heavy duty extreme pressure lubricants
hypoid or bevel axles, gear and steering bo
Meet the requirements of API Service Classi
tion GL 5 and MIL–L–2105 B.

Products are exported through PETROLEXPORT – Bucharest, Romania
Central Management for Delivery of Petroleum Products – PECO
11 bis Budisteanu Str. Bucharest Romania

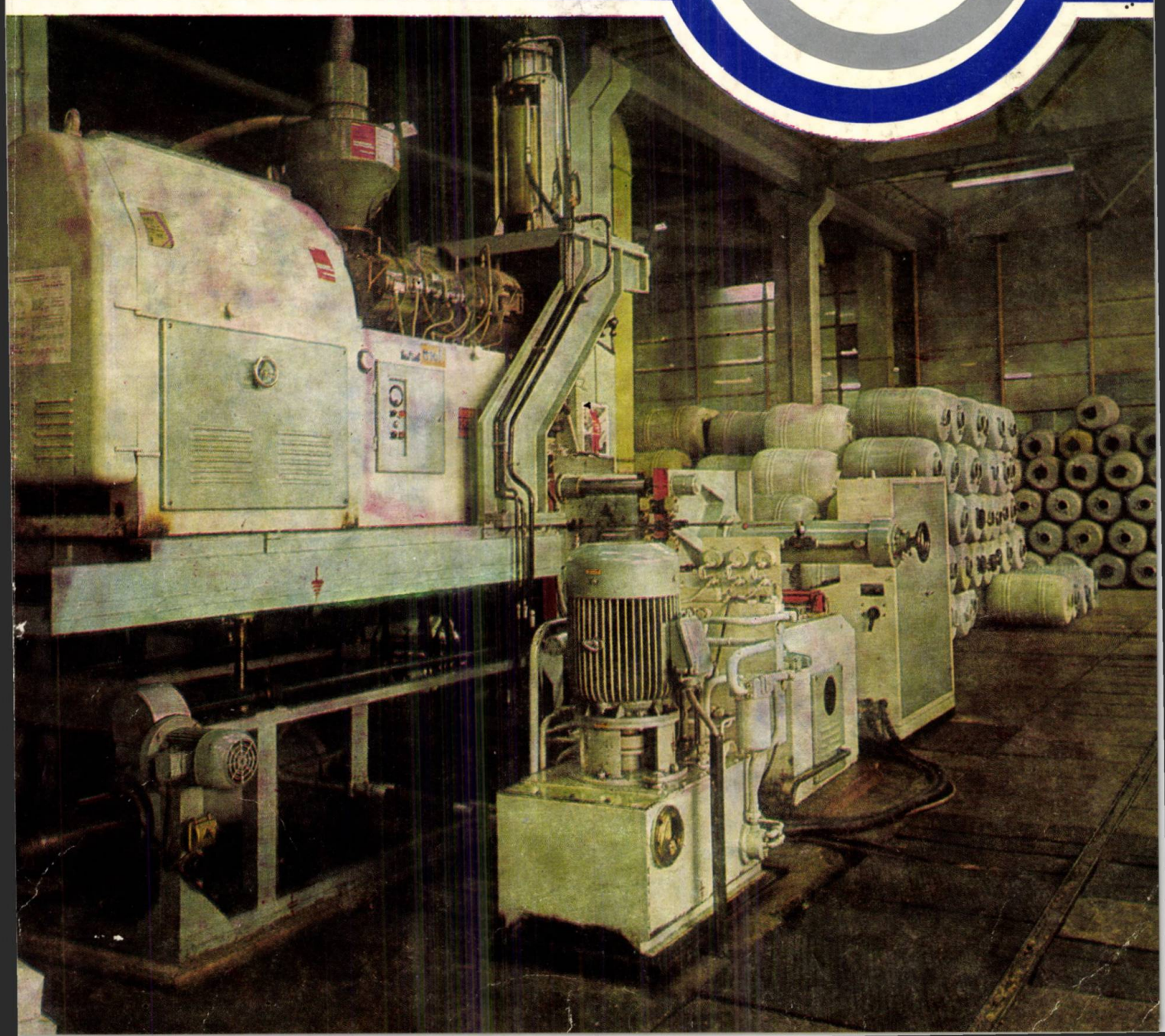
E 1946

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

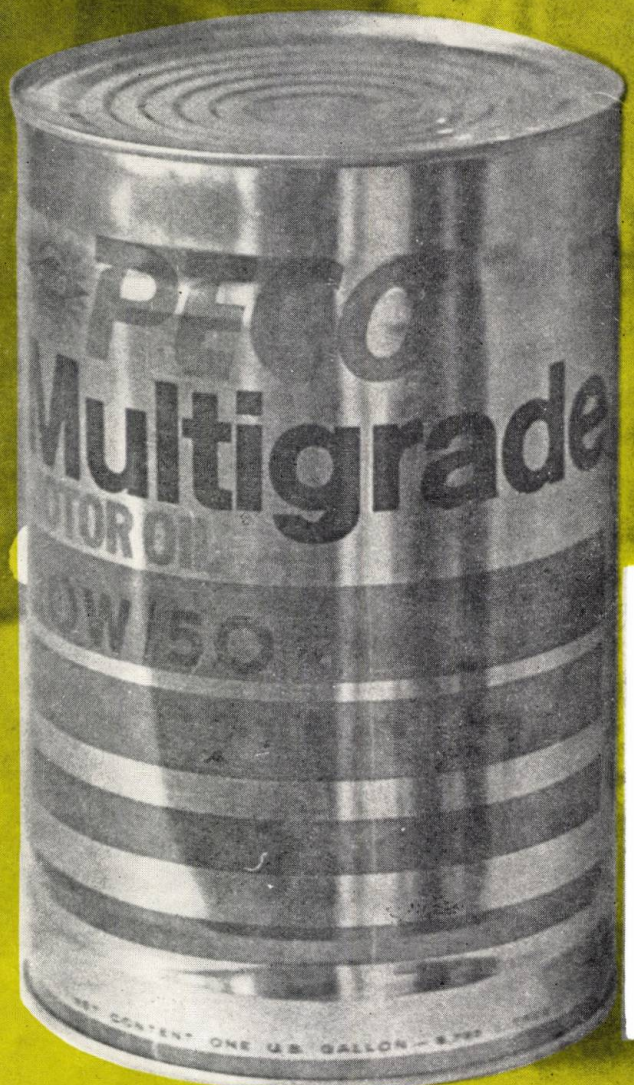
Decembrie 1981
vol. 32 pag. 1145—1248
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (12) 1145—1248 (1981)

12



This is PECO offering you any lubes at reasonable prices

PECO lubricants able to meet market requirements



PECO MULTIGRADE MOTOR OILS
API SE/CC — MIL — L — 46152
SAE 10W/30 — 20 W/40 — 20 W/50

A range of high performance lubricants design for use in high speed automotive Diesel a gasoline engines used in road transport.
They exceed the performance requirements MIL—L—46152 Specification, API Service Clas fication CC for Diesel engines and SE for gasoli engines.

PECO HEAVY DUTY GEAR OILS
SAE 80—90—140

A range of oils suitable for gear boxes.
Heavy duty extreme pressure lubricants f hypoid or bevel axles, gear and steering box Meet the requirements of API Service Classifi tion GL 5 and MIL—L—2105 B.

Products are exported through PETROLEXPORT — Bucharest, Romania
Central Management for Delivery of Petroleum Products — PECO
11 bis, Budişteanu Str., Bucharest — Romania
Telex: 10739 PECO R Telephone: 13 38 10

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Decembrie 1981
vol. 32 pag. 1145—1248
Chem. Abstr.
RCBUAU 32 (12) 1145—1248 (1981)

12

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Vizita de lucru a tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU la Întreprinderea de anvelope-Zalău și la Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice-Năsăud 1148

M. IOVU și G. MARINESCU

Policetoeteri. Produse de policondensare ale 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuși bisclormetilați aromatici 1151

R. AVRAM și M. TRIFAN

Oxidarea catalitică cu aer a *n*-alcanilor $C_{11}-C_{23}$ 1159

V. ȘUNEL, J.M. HERDAN, C. BUDEANU, R. DĂNEȚ și M. APOSTOLESCU

Derivați ai acidului asparagic cu acțiune biologică. Sinteza de noi 1- [N-(*p*-nitrobenzoil)-α-D,L-asparagil]-imidazoli cu acțiune hipotensivă 1163

M. CHIRCA, M. CĂLDĂRARU, N. I. IONESCU, E. MEROIU și J. HERȘCOVICI

Cinetica reacției de metilare catalitică a fenolului 1167

M. STRĂJESCU, M. VOLOȘNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R. OLOSU și R. GABRUȘ

Aplicarea procedeului Hopewell la clorura de magneziu 1169

R. ȚIȚEICA și C. APOSTOL

Stabilirea prin metoda IR a naturii legăturilor acidului fosforic în catalizatorul de tip Ni, P/SiO_2 1174

AL. CECAL și I. MOGA

Combinații complexe ale Th^{4+} și UO_2^{2+} cu oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona și 2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul 1177

T. P. TĂVALĂ

Influența factorilor termici asupra caracteristicilor de culoare ale pigmenților din sistemul $NiO-TiO_2-Sb_2O_5$ 1182

I. CIOLAN

Unele proprietăți ale coloanelor de rectificare 1187

V. I. POP, AL. PLATON, I. MARIN și Ș. GHEORGHE

Date privind procesul de stripare cu gaze arse a sulfurilor din apele reziduale 1191

GH. BEIZADEA, GR. MANIU, O. IOACHIMESCU și L. VIȘINESCU

Studiul protecției catodice la sisteme de conducte îngropate 1194

L. DAVIDESCU, I. SLIVNEANU și L. POPA

Determinarea praseodimului din oxid de neodim prin spectrofotometrie în vizibil 1198

L. VLĂDESCU și GH. GROSARIU

Separarea și concentrarea fierului cu rășini schimbătoare de ioni 1202

R. Z. TUDOSE și CR. ZĂINESCU

Evaporatoare cu film subțire agitat mecanic 1206

SCURTE COMUNICĂRI

N. RĂȘANU

Sinteza unor poliuretani și poliurei cu diazida p,p'-dicarboxidifenilsulfurii 1212

● **Cronică 1211, 1214** ● **Noutăți pe meridiane 1217** ●
Din țările socialiste 1224 ● **Documentare 1225** ● **Recenzii 1166, 1176, 1197, 1216,** ● **Brevete 1181, 1190, 1193, 1201**
● **Index alfabetic 1235**

COPERTA: Întreprinderea de prelucrare mase plastice — Iași. Aspect interior

CONTENTS

M. IOVU, G. MARINESCU

Poliketoethers. Polycondensation Products of 4,4'-Dihydroxybenzophenone with Aromatic Bis-chloromethyl Compounds 1151

R. AVRAM, M. TRIFAN

Catalytic Oxidation of $C_{11}-C_{23}$ *n*-Alkanes with Air 1159

V. ŞUNEL, J. M. HERDAN, C. BUDEANU, R. DĂNEŢ, M. APOSTOLESCU

Asparagic Acid Derivatives with Biological Activity. Syntheses of New 1-[N-(*p*-Nitrobenzoyl) -α-D, L-Asparagyl]- Imidazoles with Hypotensive Action 1163

M. CHIRCA, M. CĂLDĂRARU, N. I. IONESCU, E. MEROIU, J. HERŞCOVICI

Kinetics of Catalytic Methylation of Phenol 1167

M. STRĂJESCU, M. VOLOŞNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R. OLOSU, R. GABRUŞ

The Application of the Hopewell Proceess to Magnesium Chloride 1169

R. ŢIŢEICA, C. APOSTOL

Determination of Bond Nature of Phosphoric Acid in Ni, P/SiO_2 Catalysts 1174

AL. CECAL, I. MOGA

Complexe Compounds of Th^{4+} and UO_2^{2+} with 2-Hydroxy 3,5-Dichloroacetophenoneoxime and 2'-Amino-2-Hydroxy-3,5-Dichloroacetophenoneanyl 1177

T. P. TĂVALĂ

Influence of Thermal Factors on Colour Features of Pigments in NiO-TiO_2-Sb_2O_5 System 1182

I. CIOLAN

Some Properties of Rectifying Towers 1187

V. I. POP, AL. PLATON, I. MARIN, S. GHEORGHE

Data on the Sulphide Stripping Process from Effluents by means of Exhaust Gas 1191

GH. BEIZADEA, GR. MANIU, O. IOACHIMESCU, L. VIŞINESCU

Study on Cathode Protection of Buried Pipeline Systems 1194

L. DAVIDESCU, I. SLIVNEANU, L. POPA

Determination of Praseodymium in Neodymium Oxide by Visible Spectrophotometry 1198

L. VLĂDESCU, GH. GROSARIU

Iron Separation and Concentration with Ion Exchange Resins 1202

R. Z. TUDOSE, C. ZĂINESCU

Mechanically Stirred with Thin Film Evaporators 1206

BRIEF REPORTS

N. RĂŞANU

Synthesis of some Polyurethanes and Polyureeas with Diazide of *p,p'*-Dicarboxydiphenyl Sulfide 1212

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

COVER: Plastics Processing Plant. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, Г. МАРИНЕСКУ

Поличетоефири. Продукты поликонденсации 4,4'-дигидроксибензофенона с ароматическими бисхлорметилированными соединениями 1151

Р. АВРАМ, М. ТРИФАН

Каталитическое окисление воздухом н-алканов $C_{11}—C_{23}$. 1159

В. ШУНЕЛЬ, Ж. М. ХЕРДАН, К. БУДЯНУ, Р. ДЭНЕЦ М. АПОСТОЛЕСКУ

Производные аспарагиновой кислоты с биологическим действием. Синтез новых 1—[N—(п-нитробензоил)-α-D, L-аспарагил]-имидазолов с гипотенсивным действием 1163

М. КИРКА, М. КЭЛДЭРАРУ, Н. И. ИОНЕСКУ, Е. МЕРОЮ, Ж. ХЕРШКОВИЧ

Кинетика реакции каталитического метилирования фенола 1167

М. СТРЭЖЕСКУ, М. ВОЛОШНИК, С. ЖЕЛЕРЮ, Ф. МЭРДЖИНЯНУ, В. КОСМА, Р. ОЛОСУ, Р. ГАБРУШ

Изучение диспропорционирования хлористого магния по способу Хопвеля 1169

Р. ЦТЦЕЙКА, К. АПОСТОЛ

Установление ИК методом природы связей фосфорной кислоты в катализаторе типа Ni, P/SiO_2 1174

АЛ. ЧЕКАЛ, И. МОГА

Комплесные соединения Th^{4+} и UO_2^{2+} с оксим-2-гидрокси-3,5-дихлорацетофеноном и 2'-амино-2-гидрокси-3,5-дихлорацетофенонанилом 1177

Т. П. ТЭВАЛЭ

Влияние термических факторов на цветные характеристики пигментов системы NiO-TiO_2—Sb_2O_5 1182

И. ЧОЛАН

Некоторые свойства ректификационных колонн 1187

В. И. ПОП, АЛ. ПЛАТОН, И. МАРИН, Ш. ГЕОРГЕ

Данные о процессе стрипиинга дымовыми газами сульфидов из сточных вод 1191

Г. БЕИЗАДЯ, ГР. МАНИУ, О. ИОАКИМЕСКУ, Л. ВИШИНЕСКУ

Изучение катодной защиты подземных трубопроводов 1194

Л. ДАВИДЕСКУ, И. СЛИВНЯНУ, Л. ПОПА

Определение празеодима в окиси неодима с помощью спектрофотометрии в видимой области 1198

А. ВЛЭДЕСКУ, Г. ГРОСАРЮ

Разделение и концентрирование железа с помощью ионобменных смол 1202

Р. З. ТУДОСЕ, К. ЗЭЙНЕСКУ

Испарители с тонкой, механически перемешиваемой пленкой 1206

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. РЭШАНУ

Синтез некоторых полиуретанов и полимочевин с диазисом п,п'-дикарбоксидифенилсульфида 1212

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei. nr. 139, C. P. 12-202, România

ОБЛОЖКА: Предприятие по переработке пластических Масс — Яссы. Внутренни вид.

INHALT

M. IOVU, G. MARINESCU

Polyketoäthere. Polykondensationsprodukte des 4,4′-Dihydroxybenzophenons mit bischlormethylierten aromatischen Verbindungen 1151

R. AVRAM, M. TRIFAN

Katalytische Oxydation von $C_{11}-C_{23}$ n-Alkanen mit Luft 1159

V. ŞUNEL, J. M. HERDAN, C. BUDEANU, R. DĂNEŢ, M. APOSTOLESCU

Biologisch aktive Derivate der Asparaginsäure. Synthese neuer 1-[N-(p-Nitrobenzoyl)-α-D, L-Asparagyl]-Imidazole mit hypotensiver Wirkung 1163

M. CHIRCA, M. CĂLDĂRARU, N. I. IONESCU, E. MEROIU, J. HERŞCOVICI

Reaktionskinetik der katalytischen Methylierung des Phenols 1167

M. STRĂJESCU, M. VOLOŞNIC, S. JELERIU, F. MĂRGINEANU, V. COSMA, R. OLOSU, R. GABRUŞ

Anwendung des Hopewell-Verfahrens für Magnesiumchlorid 1169

R. ŢIŢEICA, C. APOSTOL

Feststellung der Art der Bindungen der Phosphorsäure im Katalysator vom Typ Ni, P/SiO_2 mit Hilfe der IR-Methode 1174

AL. CECAL, I. MOGA

Komplexverbindungen des Th^{4+} und des UO_2^{2+} mit Oxim-2-Hydroy-3,5-Dichlorazetophenon und 2′-Amino-2-Hydroxy-3,5-Dichlorazetophenonanyl 1177

T. P. TĂVALĂ

Einfluss der thermischen Faktoren auf die Farbencharakteristiken der Pigmente des Systems $NiO-TiO_2-Sb_2O_5$ 1182

I. CIOLAN

Einige Eigenschaften der Rektifikationskolonnen 1187

V. I. POP, AL. PLATON, I. MARIN, S. GHEORGHE

Angaben über das Stripping der Sulfide aus Abwässern mit Hilfe von Verbrennungsgasen 1191

GH. BEIZADEA, GR. MANIU, O. IOACHIMESCU, L. VIŞINESCU

Studium des Kathodenschutzes unterirdischer Röhrensysteme 1194

L. DAVIDESCU, I. SLIVNEANU, L. POPA

Bestimmung des Praseodyms im Neodymoxyd mittels Spektrophotometrie im sichtbaren Bereich 1198

L. VLĂDESCU, GH. GROSARIU

Trennung und Konzentrierung des Eisens mit Ionenaustauschharzen 1202

R. Z. TUDOSE, C. ZĂINESCU

Mechanisch gerührte Dünnschichtverdampfung 1206

KURZFASSUNGEN

N. RĂŞANU

Synthese von Polyurethanen und Polyharnstoffen mit dem Diazid des p,p'-Dicarboxydiphenylsulphids 1212

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

TITEL BILD: Betrieb für Kunststoffverarbeitung – Iasi. Innenansicht.

SOMMAIRE

M. IOVU, G. MARINESCU

Polycétoéthers. Produits de polycondensation de la 4,4'-dihydroxybenzophénone à composés bischlorméthylés aromatiques 1151

R. AVRAM, M. TRIFAN,

Oxydation catalytique à l'air des n-alcanes $C_{11}-C_{23}$ 1159

V. ŞUNEL, J.M. HERDAN, C. BUDEANU, R. DĂNEŢ, M. APOSTOLESCU

Dérivés d'acide asparagique à action biologique Synthèses de nouveaux 1-[N-(p-nitrobenzoyl)-α-D, L, asparagil] imidazoles à action hipotensive 1163

M. CHIRCA, M. CĂLDĂRARU, N. I. IONESCU, E. MEROIU, J. HERŞCOVICI

Cinétique de la réaction de méthylation catalytique du phénol 1167

M. STRĂJESCU, M. VOLOŞNIC, S. JELERIU F. MĂRGINEANU V. COSMA, R. OLOSU, R. GABRUŞ

Application du procédé Hopewell au chlorure de magnésium 1169

R. ŢIŢEICA, C. APOSTOL

Détermination par la méthode IR de la nature des liaisons de l'acide phosporique au cristalliseur de type Ni, P/SiO_2 1174

AL. CECAL, I. MOGA

Combinaisons complexes du Th^{4+} et UO_2^{2+} à oxyma-2-hydroxy-3,5-dichloracétophénone et 2'-amino-2-hydroxy-3,5-dichloracétophénonanile 1177

T. P. TĂVALĂ

Influence des facteurs thermiques sur les caractéristiques de couleur des pigments du système $NiO-TiO_2-Sb_2O_5$ 1182

I. CIOLAN

Quelques propriétés des colonnes rectificatrices 1187

V. I. POP, AL. PLATON, I. MARIN, S. GHEORGHE

Données concernant le processus de strippage à gaz brûlés des sulfures des eaux résiduaires 1191

GH. BEIZADEA, GR. MANIU, O. IOACHIMESCU, L. VIŞINESCU

Etude de la protection catodique aux systèmes des conduites enterrées 1194

L. DAVIDESCU, I. SLIVNEANU, L. POPA

Détermination du praséodyme de l'oxyde de néodyme par spectrophotométrie en spectre visible 1198

L. VLĂDESCU, GH. GROSARIU

Séparation et concentration du fer à résines échangeuses d'ions 1202

R. Z. TUDOSE, C. ZĂINESCU

Evaporation à film mince par agitation mécanique 1206

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. RĂŞANU

Synthèse de quelques polyuréthanes et polyurées à diazide de la p,p'-dicarboxydiphénilsulfure 1212

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitée. à s'adresser à:

Revista de Chimie R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

LA COUVERTURE: Entreprise de traitement des matières plastiques — Iaşi. Aspect intérieur.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Întreprinderea de anvelope—Zalău

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a efectuat, în cursul zilei de 6 noiembrie, o vizită de lucru în județul Sălaj.

Împreună cu secretarul general al partidului, la vizită, au luat parte tovarășii Iosif Banc, Ion Coman și Richard Winter.

Ca și vizitele în județele Satu Mare și Maramureș, întîlnirea tovarășului Nicolae Ceaușescu cu cei ce muncesc și trăiesc înfrățiți pe aceste meleaguri — români, maghiari și de alte naționalități — s-a înscris în amplul dialog pe care secretarul general al partidului îl poartă permanent cu țara, în vederea stabilirii celor mai eficiente măsuri în scopul dezvoltării în ritm accelerat a tuturor regiunilor patriei, concentrării întregii energii creatoare a poporului nostru spre înfăptuirea la cele mai înalte cote de eficiență și calitate a hotărîrilor Congresului al XII-lea al partidului cu privire la propășirea și progresul continuu al României socialiste. Și aici, în întreprinderile vizitate, în centrul dialogului de lucru al secretarului general al partidului cu reprezentanții organelor locale de partid, cu specialiștii din cadrul ministerelor de resort și ai unităților economice s-au situat problemele realizării integrale și în condiții sporite de eficiență și calitate a prevederilor de plan pe anul în curs și pe întregul cincinal, diversificării și înnoirii producției, creșterii productivității muncii, reducerii cheltuielilor materiale, scăderii consumurilor de materii prime, combustibil și energie, pe baza aplicării tot mai ferme a cuceririlor tehnico-științifice, în toate sectoarele de activitate.

Au fost vizitate: Întreprinderea „Integrata de in", Întreprinderea de confecții, Ferma nr. 2 Panic, Cooperativa agricolă de producție Hereclean, întreprinderea de țevi, Întreprinderea de conductori electrici emailați.

Ultimul popas al vizitei de lucru pe care secretarul general al partidului a efectuat-o în județul Sălaj a fost făcut la Întreprinderea de anvelope — cea mai tînără unitate industrială a Zalăului.

Construită din inițiativa tovarășului Nicolae Ceaușescu, în urma indicațiilor date cu prilejul vizitei întreprinse în 1976, în municipiul de la poalele Meseșului, întreprinderea, profilată pe fabricarea

anvelopelor și camerelor de aer pentru autocamioane de capacitate medie și autobuze, s-a aliniat la startul producției în urmă cu două luni, prin intrarea în funcțiune a primelor sectoare, ce asigură fabricarea a 200 000 anvelope pe an.

Dialogul secretarului general al partidului cu tînărul colectiv de chimiști ai Sălajului a avut ca punct de referință, cum e și firesc în cazul unei întreprinderi noi, problemele legate de atingerea parametrilor proiectați, de sporirea continuă a volumului și calității producției, de îmbunătățirea eficienței economice.

Arătînd că în această lună va începe să producă o nouă linie tehnologică de 100 000 anvelope și că pînă la sfîrșitul anului va fi pusă în funcțiune încă o linie similară, ministrul industriei chimice, Gheorghe Caranfil, și directorul întreprinderii, Victor Iovu, au menționat că se depun eforturi susținute pentru încheierea pînă în luna martie a anului viitor a lucrărilor de construcții-montaj în vederea intrării în producție a celorlalte secții, ce vor situa capacitatea întreprinderii la nivelul prevăzut în proiecte — 1 milion anvelope pe an. A fost relevat gradul înalt de ocupare cu utilaje a spațiilor productive — 98,3 la sută — fapt ce a contribuit la sporirea eficienței investiției și asigură desfășurarea în bune condiții a tuturor fazelor și operațiilor procesului tehnologic. Gazdele au informat, de asemenea, că activitatea desfășurată în perioada de atingere a parametrilor proiectați a avut rezultate bune, în aceste prime două luni înregistrîndu-se o depășire de circa 10 la sută a indicatorilor producției fizice.

Dialogul de lucru, inițiat în cadrul unei microexpoziții semnificative pentru realizările de pînă acum și perspectivele unității și continuat în timpul vizitării sectoarelor de producție, a evidențiat, totodată, preocupările colectivului în direcția sporirii eficienței economice, prin aplicarea unor măsuri capabile să asigure valorificarea superioară a materiilor prime, reducerea consumurilor specifice de energie electrică și termică.

În secția de semifabricate, secretarul general al partidului a fost informat că cea mai mare parte a mașinilor și utilajelor este de proveniență românească, multe dintre ele reprezentînd adevărate premiere tehnice. Caracteristicile moderne ale fluxului tehnologic au fost evidențiate și în celelalte secții vizitate — cele de confecționare, de vulcanizare și de finisare a anvelopelor. Ca o particularitate distinctă a noii întreprinderi s-a remarcat tehnologia de fabricație, aplicată pentru prima oară în țara noastră, datorită căreia se asigură valorificarea superioară a materiilor prime autohtone. Un aspect important al preocupărilor legate de sporirea eficienței fabricației anvelopelor îl constituie programele de înlocuire progresivă a cauciucului natural, provenit din import, cu cauciuc poliizoprenic de fabricație românească.

În toate secțiile vizitate, secretarul general al partidului a fost primit cu deosebită căldură și recunoștință, oamenii muncii de aici exprimîndu-și cu toată sinceritatea, din adîncul inimilor lor, sentimentele de dragoste și prețuire pe care le nutresc, asemenea întregului nostru popor, față de conducătorul iubit și stimat al partidului și statului nostru.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a avut cuvinte de apreciere la adresa realizărilor lucrătorilor de anvelope din Zalău și le-a adresat, la despărțire, îndemnul de a-și intensifica eforturile pentru ca întreprinderea lor să atingă în cît mai scurt timp nivelul de producție planificat.

Aceeași atmosferă entuziastă, de intensă vibrație patriotică, în care s-a desfășurat întreaga vizită de lucru a secretarului general al partidului în județul Sălaj, s-a regăsit și pe traseul străbătut de coloana oficială de pe platforma industrială spre centrul municipiului Zalău, unde s-a desfășurat marea adunare populară.

Peste 65 000 de oameni ai muncii din Zalău, precum și din localitățile învecinate — muncitori, tehnicieni, țărani cooperatori, intelectuali, elevi, tineri și vîrstnici, bărbați și femei, români, maghiari și de alte naționalități — au ținut să fie prezenți la această întîlnire cu secretarul general al partidului, președintele Republicii.

Printre vorbitori s-a aflat și Victor Iovu, directorul Întreprinderii de anvelope Zalău, care a raportat că întreprinderea a intrat recent în funcțiune cu o primă capacitate de garnituri anvelope fabricate pe baza unei tehnologii românești, ceea ce asigură valorificarea superioară a materiilor prime din țară. Colectivul întreprinderii este hotărît, ca, aplicînd prețioasele indicații date de secretarul general al partidului, în cursul vizitei, să pună în funcțiune în cel mai scurt timp întrega capacitate de 1 000 000 garnituri de anvelope pe an.

În numele tuturor participanților la marea adunare populară, primul secretar al Comitetului județean de partid a adresat tovarășului Nicolae Ceaușescu rugămintea de a lua cuvîntul.

Întîmpinat cu îndelungi ovații și urale, a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Cuvîntarea secretarului general al partidului, președintele Republicii, a fost urmărită cu viu interes și subliniată în repetate rînduri cu puternice aplauze, cu urale prelungite. Cei prezenți au ținut să exprime și în acest fel hotărîrea lor de a aplica în viață prețioasele orientări și indicații date cu acest prilej, de a munci cu abnegație și dăruire pentru îndeplinirea sarcinilor ce le revin în acest cincinal, de a munci cu pasiune revoluționară pentru înfăptuirea întocmai a hotărîrilor celui de-al XII-lea Congres al P.C.R. de propășire continuă a patriei noastre socialiste, de deplină adeziune la politica de pace, înțelegere și cooperare inițiată de președintele României.

Marea adunare populară din municipiul Zalău a luat sfîrșit într-o atmosferă de entuziastă sărbătoare. Zecile de mii de participanți aclamă și ovaționează, din nou, minute în șir, pentru partid, pentru secretarul său general, pentru pace.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice—Năsăud

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a continuat, la 7 noiembrie, seria vizitelor de lucru întreprinse în unele județe din nord-vestul țării. În această zi, secretarul general al partidului, însoțit de tovarășii Iosif Banc și Richard Winter, s-a întîlnit cu colective muncitorești din Bistrița-Năsăud, unul din județele care a cunoscut, în anii construcției socialiste și îndeosebi în ultimul cincinal profunde prefaceri revoluționare pe toate planurile vieții materiale și spirituale.

Și aici, în cadrul amplului dialog, ca și în întîlnirile pe care le-a avut în zilele anterioare, pe meleagurile transilvane, secretarul general al partidului a examinat, împreună cu numeroși oameni ai muncii din industrie, cu specialiști, cu activiști de partid și de stat, cu factori de răspundere din ministere economice rezultatele obținute în îndeplinirea prevederilor primului an al noului cincinal, precum și modul cum se realizează sarcinile privind aplicarea și perfecționarea noului mecanism economico-financiar, autoconducerea muncitorească și autogestiunea, ridicarea eficienței economice, a calității muncii în toate sectoarele de activitate.

Printre unitățile industriale vizitate s-a aflat și Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice-Năsăud, prima unitate a industriei chimice din județ.

La sosirea în întreprindere, secretarul general al partidului a fost întîmpinat de Gheorghe Caranfil ministrul industriei chimice, Ștefan Dima, adjunct al ministrului construcțiilor industriale.

În fața machetei întreprinderii, a unor panouri și grafice, Eugen Moldovan, directorul unității, a prezentat stadiul de realizare a acestui obiectiv industrial, rezultatele obținute de tînărul colectiv de aici. Secretarul general al partidului a fost informat, de asemenea, că pe zece luni ale acestui an tinerii chimiști au reușit să depășească prevederile la producția netă cu 12,7 la sută, la productivitatea muncii cu 25 la sută, iar la beneficii cu 5 la sută, succese ce atestă ferma lor hotărîre de a îndeplini în mod exemplar planul pe acest an și pe întregul cincinal.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat apoi principala hală de fabricație a întreprinderii, dotată cu mașini moderne de înaltă productivitate. Gazdele au înfățișat preocupări în direcția îmbunătățirii continue a activității întreprinderii — grăbirea punerii în funcțiune a noilor capacități darea în exploatare a instalațiilor care să asigure transportul pneumatic al materiilor prime, reducerea consumului de energie electrică pe tona de produs, recuperarea materialelor refolosibile și introducerea lor în circuitul productiv.

În cadrul unei expoziții amenajate în incinta întreprinderii, secretarului general al partidului i-au fost prezentate produsele realizate de chimiștii năsăudeni — bacuri și repere pentru acumulatori, o gamă variată de ambalaje de diferite dimensiuni, folii, saci, diverse bunuri de consum.

Apreciind realizările chimiștilor năsăudeni, secretarul general al partidului le-a cerut să-și concentreze eforturile în vederea scurtării termenelor de dare în exploatare a utilajelor montate sau aflate în probe, diversificării gamei de sortimente și, îndeosebi, a reperelor pentru industria constructoare de mașini, sporirii producției, în special a celei destinate exportului. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a indicat conducerii ministerului de resort să întreprindă măsuri adecvate pentru a asigura întreprinderii din Năsăud necesarul de materii prime care să permită funcționarea ei la întreaga capacitate.

Vizita de lucru a secretarului general al partidului în județul Bistrița-Năsăud — ultimul din cuprinzătoarea întîlnire a tovarășului Nicolae Ceaușescu cu oamenii muncii din zona de nord-vest a țării — s-a încheiat cu o impresionantă adunare populară ce a avut loc în Piața „Petru Rareș" din municipiul Bistrița.

Primit cu vii și puternice aplauze, cu aclamații și urale prelungite a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Cuvîntarea secretarului general al partidului, președintele republicii, a fost urmărită cu deosebit interes și deplină aprobare, fiind subliniată în repetate rînduri cu vii aplauze și urale, cei prezenți exprimîndu-și în acest mod adeziunea la politica internă și externă a Partidului Comunist Român, a României socialiste, hotărîrea lor fermă de a aplica întocmai în viață prețioasele îndrumări primite, de a nu precupeți nici un efort pentru îndeplinirea neabătută a sarcinilor acestui cincinal, de a sluji cu devotament, împreună cu întregul popor, strîns unit în jurul partidului, al secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, cauza păcii, înțelegerii și cooperării internaționale.

MIRCEA IOVU
GABRIELA MARINESCU

Policetoeteri. Produse de policondensare ale 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuși bisclorometilați aromatici

C.Z 678.764.5

Au fost sintetizați trei tipuri de policetoeteri prin condensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenul, 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzenul și 1,4-diclormetildurenul. Polimerii sintetizați au formula generală:

$$[-H_2C-Ar-CH_2-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-]_n.$$

Noile produse macromoleculare au fost caracterizate prin analiza elementară, temperatura de topire, viscozitatea intrinsecă, spectre în IR și analiza termică.

Three types of polymers were synthesized by the polycondensation of 4,4'-dihydroxybenzophenone with 1,3-dichloromethyl-4,6-dimethylbenzene, 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethylbenzene and 1,4-dichloromethyl durene. The synthesized polymers have the general formula:

$$[-H_2C-Ar-CH_2-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-]_n.$$

The new macromolecular products were characterized by elemental analysis, melting point, intrinsec viscosities, spectrometric methods and by thermal analysis.

Было получено три типа нового полимера поликонденсацией 4,4'-дигидроксибензофенона с 1,3-дихлорометил-4,6-диметилбензолом, 1,4-дихлорометил-2,5-диметилбензолом и 1,4-дихлорометил-дуреном. Полученные полимеры имеют общую формулу:

$$[-H_2C-Ar-CH_2-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-]_n.$$

Новые высокомолекулярные продукты были охарактеризованы путем элементарного анализа, определения точки плавления и характеристической вязкости, с помощью спектрометрического и термического анализов.

În literatura de specialitate sînt menționate mai multe tipuri de polimeri care conțin atît grupa carbonil cetonică cît și grupa eterică în catena principală.

Astfel au fost obținuți polimeri cetoeterici prin condensarea benzofenonei sau 2-hidroxibenzofenonei cu aldehida formică în prezența acidului sulfuric concentrat [1]. Acești polimeri cît și cei rezultați prin rearanjarea poliesterilor în policetone sub influența catalizatorilor Friedel-Crafts [2] au o masă moleculară cuprinsă între 500—1 000 și sînt utilizați ca stabilizatori ai unor polimeri înalți sensibili la radiațiile ultraviolete. Alți polimeri cetoeterici ai derivaților benzofenonei au fost obținuți în scopul folosirii lor ca adaos la anumiți polimeri, pentru a le conferi acestora stabilitate la încălzire și față de lumină [3].

Berr [4, 5] a obținut policetoeteri cu o masă moleculară mare și o bună stabilitate termică prin policondensarea difenileterului cu clorurile acizilor dicarboxilici aromatici în prezența catalizatorilor Friedel-Crafts. Variind proporția în monomer și în catalizator, rezultă policetoeteri cu o viscozitate inerentă mare cuprinsă între 0,40—0,75 dm^3/g (măsurată în soluție 0,5% în H_2SO_4 concentrat la 25°C), cu o bună plasticitate și bune proprietăți electrice [6—9].

Policetoeteri macromoleculari s-au preparat pe baza reacției de substituție nucleofilă a grupei nitro din *p*-nitroderivați ai benzofenonei cu radicalul fenoxi din fenoxizi [10].

De asemenea, în mai multe lucrări sînt citați polimeri rezultați la policondensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 4,4'-diclorsulfona în molecula căreia legătura Ar—Cl este labilă [11—13].

Policetoeteri rezultați prin reacția de policondensare a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuși bisclorometilați aromatici nu sînt menționați în literatură.

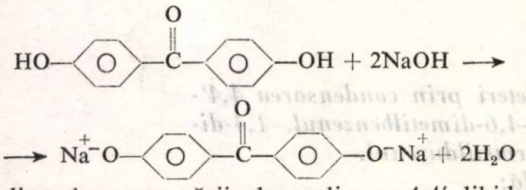
Ținînd seama de reactivitatea ridicată a compușilor bisclorometilați aromatici și de reactivitatea grupelor hidroxilice ale 4,4'-dihidroxibenzofenonei era de așteptat ca aceste două tipuri de monomeri să policondenseze ușor.

De aceea autorii și-au propus realizarea policondensării sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu bisclormetilbenzen în pozițiile 1,3 sau 1,4 substituit cu 2 sau 4 radicali metil, ca: 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzen, 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzen- și 1,4-diclormetilduren.

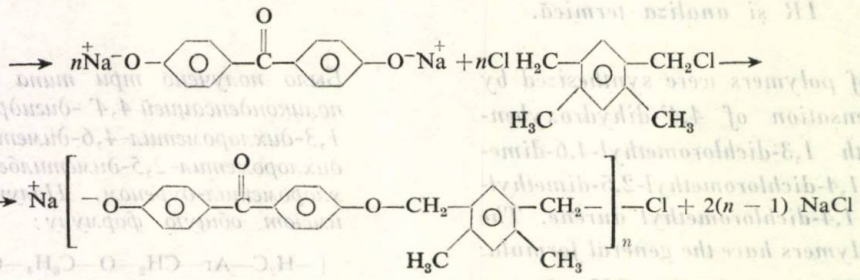
Dr. ing. MIRCEA IOVU, ing. GABRIELA MARINESCU, Facultatea de farmacie—București.

Policondensarea sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu cei trei compuși bisclorometilați menționați, s-a realizat în soluție etanol—benzen 1: 1, la rapoarte moleculare ale celor doi monomeri cuprinse între 1 : 1 și 1 : 1,5 și la o durată de reacție de pînă la 9 ore.

Sarea de sodiu anhidră a 4,4'-dihidroxibenzofenonei a fost obținută prin tratarea bisfenolului cu NaOH în soluție etanolică și încălzire la reflux, urmată de distilarea azeotropă a apei rezultată din reacție (azeotrop ternar apă—alcool—benzen):



Policondensarea sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuși bisclorometilați, ca, de exemplu, cu 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenul are loc conform reacției:



Reacția de policondensare are loc în soluție de alcool—benzen [14], iar policetoeterul precipitat în mediu de reacție a fost purificat prin spălare cu apă și etanol.

Pentru raportul molecular de 1 : 1 al monomerilor s-a urmărit și variația randamentului în polimer în funcție de timpul de reacție.

Partea experimentală

Materii prime

4,4'-Dihidroxibenzofenona a fost preparată prin condensarea acidului *p*-hidroxibenzoic cu fenolul, într-o soluție de acid fosforic, ca solvent, utilizînd drept catalizator $ZnCl_2$ și PCl_3 [15]. Recristalizarea s-a făcut din apă. T. t. = 211—212°C.

1,3-Diclormetil-4,6-dimetilbenzenul și 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzenul au fost obținuți prin cloremetilarea *m*-xilenului și respectiv *p*-xilenului [16].

1,4-Diclormetildurenul folosit a fost un produs comercial pur Kech-Light.

Condensarea sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenul.

Într-un balon cu 3 gîturi de 150 cm³, prevăzut cu un refrigerent ascendent, termometru și agitator s-au introdus 2,142 g (1/100 moli) 4,4'-dihidroxibenzofenonă 0,8 g (1/50 moli) NaOH și 30 cm³ etanol. Se încălzește la reflux (65°C), sub agitare pînă la formarea fenoxidului (circa 1 oră). S-au adăugat apoi 30 cm³ benzen și s-au distilat 20 cm³ azeotrop ternar (alcool—apă—benzen).

Peste fenoxidul 4,4'-dihidroxibenzofenonei s-au adăugat sub agitare 2,03 g (1/100 moli) 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzen și s-a refluxat sub agitare 9 ore. După răcire, polimerul, rezultat sub formă de precipitat în mediu de reacție, se filtrează, se spală pe filtru de 2—3 ori cu apă rece și fierbinte pentru îndepărtarea clorurii de sodiu rezultată din reacție, apoi se spală cu 2—3 cm³ etanol. Policetoeterul se usucă la 105°C. Au rezultat 3,20 g polimer. Randament 92,96%. T. t. 172—173,5°C. $C_{23}H_{20}O_3$. Calculat: C% = 80,23; H% = 5,81. Găsit: C% = 80,17; H% = 6,20.

Celelalte două tipuri de policetoeteri au fost obținuți în condiții similare cu cele descrise. Pentru fiecare tip s-au sintetizat o serie de policetoeteri variind rapoartele moleculare și timpul de reacție.

Aparatura utilizată

Viscozitățile intrinseci s-au calculat cu ajutorul metodei grafice, determinîndu-se mai întîi viscozitatea relativă a polimerilor în soluție de ciclohexanonă pentru patru concentrații diferite cuprinse între 0,375 și 1,5%. Viscozitatea relativă a fost determinată cu un viscozimetru Ubbelohde.

Spectrele în IR au fost înregistrate la un aparat Specord- IR 75, Carl Zeiss-Jena, în pastilă de KBr.

Spectrele de RMN au fost înregistrate la un spectrometru RMN de tip Varian EM 360/390 cu scara 0—10 p.p.m., în soluție cloroformică ($CDCl_3$), folosind ca standard intern tetrametilsilanul.

Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu un aparat de tip Seteran Lyion France.

Rezultate și discuții

În tabelele 1, 3 și 5 sînt prezentate temperaturile de topire, randamentele și viscozitățile intrinseci la produsele de policondensare ale 4,4'-dihidroxibenzofononei cu 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenul, 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzenul și respectiv 1,4-diclormetil-2,3,5,6-tetrametilbenzenul la diferite rapoarte moleculare.

Urmărind datele din tabelele 1, 3 și 5 se constată că temperaturile de topire, randamentele și viscozitățile intrinseci sînt maxime pentru rapoartele moleculare de 1 : 1 (figurile 1—3). Excesul unuia dintre reactanți duce la scăderea maselor moleculare și în consecință a temperaturilor de topire și a viscozităților intrinseci.

Temperaturile de topire, randamentele și viscozitățile intrinseci sînt diferite la cele trei produse macromoleculare obținute plecînd de la compuși bisclorometilați diferiți. Temperaturile de topire, randamentele și viscozitățile intrinseci sînt cele mai ridicate la produsul obținut de la 3,6-bis(clormetil) duren și cele mai scăzute la produsul macromole-

Tabelul 1

POLICONDENSAREA SĂRII DE SODIU A 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU 1,3-DICLORMETIL-4,6-DIMETILBENZEN, ÎN SOLUȚIE, LA O DURATĂ DE REACȚIE DE 9 ORE ȘI LA RAPOARTE MOLECULARE DIFERITE

Nr. crt.	Raportul molecular 4,4'-dihidroxibenzofenonă : 1, 3-diclormetil-4,6-dimetilbenzen	Temperatura de topire, °C	Randament, %	[η]
1	1,5:1	176,5—179	77,55	0,87
2	1,25:1	180—181,5	79,19	0,90
3	1,1:1	181—182	88,50	1,01
4	1,05:1	169,5—171	88,00	1,09
5	1:1	172—173,5	92,96	1,15
6	1:1,05	166—168	91,00	1,12
7	1:1,1	169—170,5	87,00	1,07
8	1:1,25	168,5—170	83,00	0,97
9	1:1,5	162—164	80,10	0,89

Tabelul 2

POLICONDENSAREA SĂRII DE SODIU A 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU 1,3-DICLORMETIL-4,6-DIMETILBENZEN ÎN SOLUȚIE LA RAPORT MOLECULAR 1:1 ȘI DURATE DIFERITE DE REACȚIE

Nr. crt.	Timp de reacție, h	Temperatura de topire, °C	Randament, %	[η]
1	2	142—144	73,50	0,95
2	3	146—148,5	76,99	0,98
3	5	155—156,5	83,00	1,05
4	7	161,5—163	88,20	1,128
5	9	172—173,5	92,96	1,15
6	14	173—173,5	93,00	1,159

Tabelul 3

POLICONDENSAREA SĂRII DE SODIU A 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU 1,4-DICLORMETIL-2,5-DIMETILBENZEN, ÎN SOLUȚIE, LA O DURATĂ DE REACȚIE DE 9 ORE ȘI LA RAPOARTE MOLECULARE DIFERITE

Nr. crt.	Raportul molecular 4,4'-dihidroxibenzofenonă : 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzen	Temperatura de topire, °C	Randament, %	[η]
1	1,5 :1	168—169,5	75,90	0,89
2	1,25:1	166—168,5	79,00	0,92
3	1,1:1	164—166,5	83,80	0,98
4	1,05:1	158—160	87,50	1,03
5	1:1	162—163,5	91,50	1,10
6	1:1,05	157,5—159	90,30	1,05
7	1:1,1	155—156	89,17	1,00
8	1:1,25	154—155,5	83,30	0,95
9	1:1,5	152—153,5	77,90	0,90

cular rezultat pornind de la 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzen (2,5-diclormetil-*p*-xilen), pentru aceleași rapoarte moleculare.

Este de prevăzut o viscozitate mai mare la compușii macromoleculari cu inele benzenice în catenă legate în poziția meta (tabelele 1 și 2) decît la izomerii lor cu nucleele benzenice legate în poziția para (tabelele 3 și 4).

Tabelul 4

POLICONDENSAREA SĂRII DE SODIU A 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU 1,4-DICLORMETIL-2,5-DIMETILBENZEN, ÎN SOLUȚIE LA RAPORT MOLECULAR 1:1 ȘI DURATE DIFERITE DE REACȚIE

Nr. crt.	Timp de reacție	Temperatura de topire °C	Randament, %	[η]
1	2	151—152,5	40,20	0,96
2	3	153—155	52,00	1,02
3	5	158,5—160	71,81	1,087
4	7	160,6—162	85,00	1,096
5	9	162—163,5	91,51	1,10
6	14	163—164	92,10	1,11

Tabelul 5

POLICONDENSAREA SĂRII DE SODIU A 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU 1,4-DICLORMETIL DUREN, ÎN SOLUȚIE, LA O DURATĂ DE REACȚIE DE 9 ORE ȘI LA RAPOARTE MOLECULARE DIFERITE

Nr. crt.	Raportul molecular 4,4'-dihidroxibenzofenonă : 3,6 dis(clormetil) duren	Temperatura de topire, °C	Randament, %	[η]
1	1,5 :1	231—233	82,10	1,00
2	1,25:1	209,5—211	83,42	1,035
3	1,1 :1	215,5—217,5	87,94	1,10
4	1,05:1	217—218	92,50	1,14
5	1:1	219—220,5	94,57	1,25
6	1:1,05	212—213,5	93,00	1,16
7	1:1,1	205,5—207	90,00	1,10
8	1:1,25	209—210,5	85,50	1,06
9	1:1,5	190,5—193	83,00	1,025

Tabelul 6

POLICONDENSAREA SĂRII DE SODIU A 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU 1,4-DICLORMETILBENZEN ÎN SOLUȚIE, LA RAPORTUL 1:1 ȘI DURATE DIFERITE DE REACȚIE

Nr. crt.	Timp de reacție	Temperatura de topire, °C	Randament, %	[η]
1	2	208—210,5	72,00	0,98
2	3	211,5—213	80,00	1,05
3	5	213,5—215	87,70	1,17
4	7	216,5—218	92,42	1,23
5	9	219—220,5	94,57	1,25
6	14	220—221	95,10	1,258

Într-adevăr viscozitatea intrinsecă pentru compusul macromolecular liniar „cu structură meta" este mai ridicată decît la cel „cu structură para".

Studiul variației temperaturilor de topire, randamentelor și viscozităților cu timpul de reacție, pentru același raport molecular de 1 : 1, arată că randamentul cel mai ridicat după 2 ore de reacție se găsește la compusul rezultat din meta-diclormetilxilen (tabelele 2, 4 și 6) iar temperatura de topire este cea mai mică la același produs. Aceasta este explicată de structura catenei liniare mai puțin simetrică la acest compus comparativ cu celelalte nuclee benzenice legate în para. Randamentele mai mari după un timp mai scurt de reacție indică o reactivitate mai mare a 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului în comparație cu ceilalți compuși diclormetilați.

Temperaturile de topire, randamentele și viscozitățile intrinseci cresc foarte puțin după timpul de

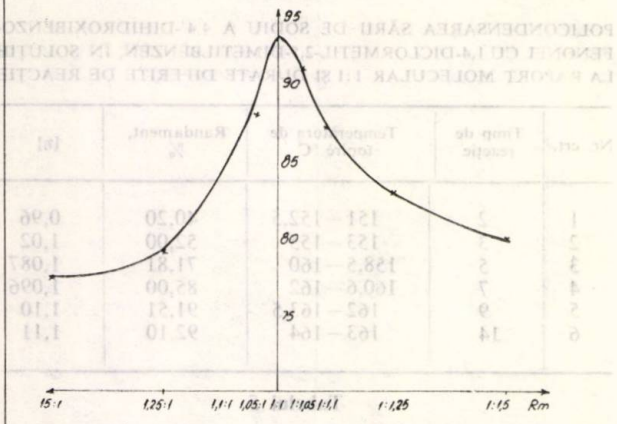


Fig. 1. Variaţia randamentului în funcţie de raportul molecular al reactanţilor la policondensarea 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona

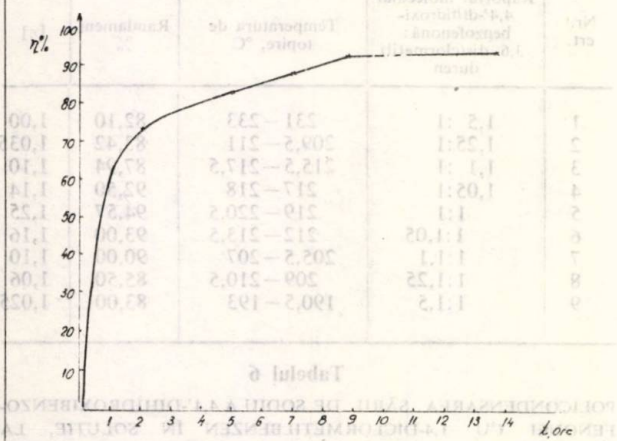


Fig. 2. Variaţia randamentului în funcţie de temperatură a polimerului obţinut prin policondensarea 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenonă. Raport molecular 1 : 1.

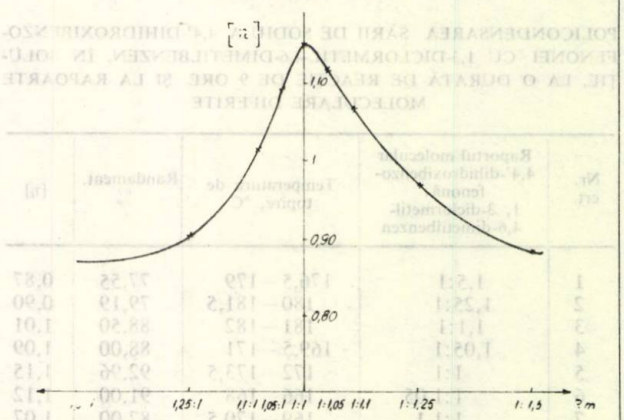


Fig. 3. Variaţia viscozităţii intrinseci în funcţie de raportul molecular al reactanţilor la policondensarea 1,3-diclor-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibezofenonă.

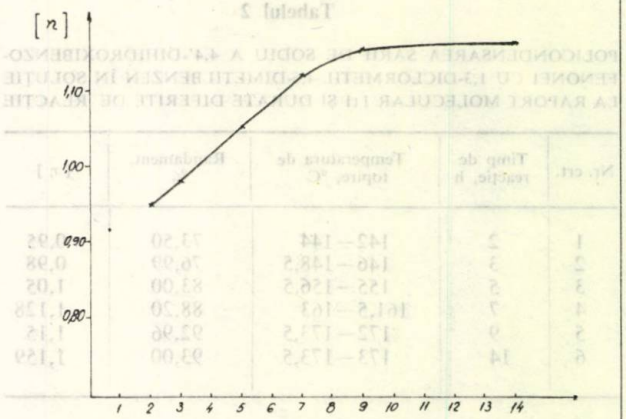


Fig. 4. Variaţia viscozităţii intrinseci în funcţie de timp a polimerului rezultat prin policondensarea 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenonă.

reacţie de 9 ore (tabelele 1—6 şi figurile 1—4).

Variaţiile randamentelor, temperaturilor de topire şi viscozităţilor în funcţie de raportul molecular al reactanţilor şi timpul de reacţie pentru compuşii de policondensare plecînd de la 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzen şi 1,4-diclormetilduren sînt similare cu ale compusului de policondensare al 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona.

Caracterizări spectrale

Spectre în IR

Solubilitatea redusă a compuşilor macromoleculari în CS_2, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$ etc., nu a permis ridicarea spectrelor la soluţii de polimer, de aceea s-a folosit tehnica pastilelor cu KBr. Aceasta a făcut ca spectrele din zona vibraţiilor de valenţă C—H să fie mai puţin bine rezolvate. În zona de amprentă rezoluţia este satisfăcătoare.

Vibraţiile de valenţă ν_{C-H} ale nucleelor benzenice conduc la benzi de absorbţie cuprinse între 3 050—3 015 cm^{-1} iar vibraţiile de valenţă ν_{C-H} ale grupelor metilen şi metil prezintă benzile caracteristice corespunzătoare de la 2 950 cm^{-1} şi respectiv la 2 930 cm^{-1}, antisimetrice, cît şi la 2 855 cm^{-1} pentru vibraţiile simetrice (fig 5 şi 6).

În zona de amprentă este permanent prezentă la 1 647 cm^{-1} banda datorată vibraţiei de valenţă $\nu_{C=O}$ de intensitate mai mică decît banda de la 1 600 cm^{-1} şi de intensitate egală cu cea de la 1 500 cm^{-1} datorate vibraţiei de valenţă $\nu C...C$ din nucleele benzenice (figurile 5 şi 6).

Vibraţiile de deformaţie ale grupelor CH_2 şi CH_3 determină absorbţiile de la 1 455 cm^{-1} (antisimetrică) şi la 1 385 cm^{-1} (simetrică) de intensitate medie.

Caracteristice pentru polimerii obţinuţi sînt benzile datorate legăturilor C—O din funcţia eter mixt, căreia ţinînd seama că cele două legături O—C au constante de forţă diferite, îi corespund două benzi pentru vibraţiile antisimetrice. Una la 1 250 cm^{-1} corespunzătoare $\nu C_{Aril}—O$ şi alta la 1 115 cm^{-1} corespunzătoare $\nu C_{Alchil}—O$. Benzile datorate vibraţiilor simetrice avînd intensitate mai slabă sînt dificil de determinat.

Spectrele în IR confirmă structura noilor polimeri.

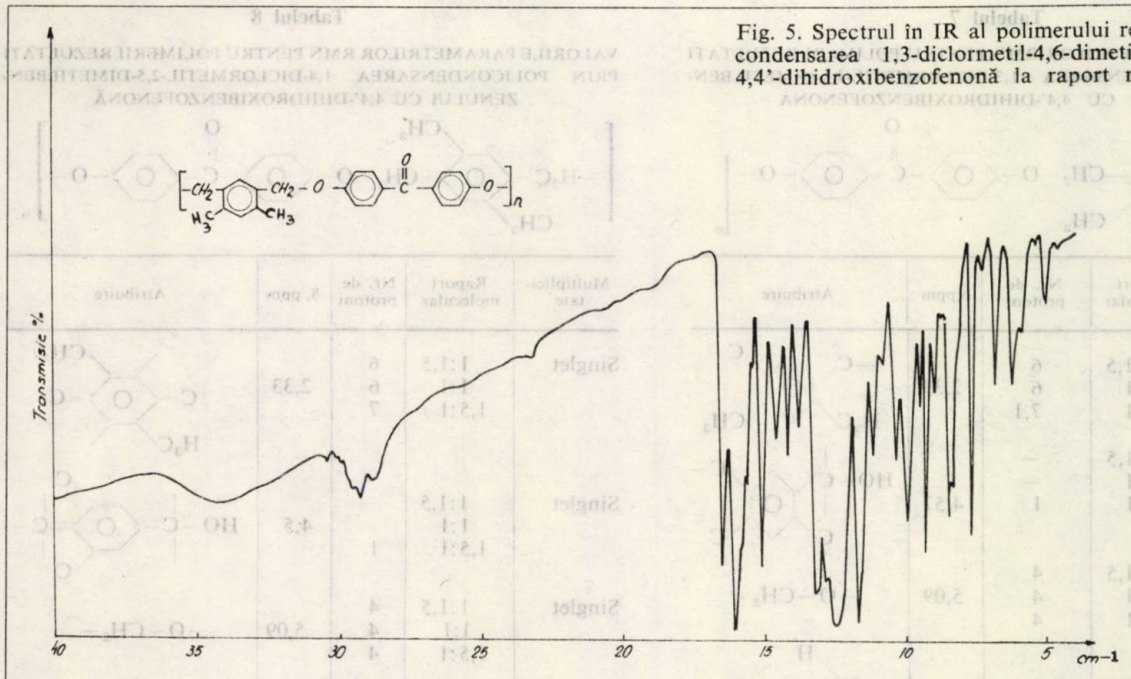


Fig. 5. Spectrul în IR al polimerului rezultat din policondensarea 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenonă la raport molecular 1 : 1.

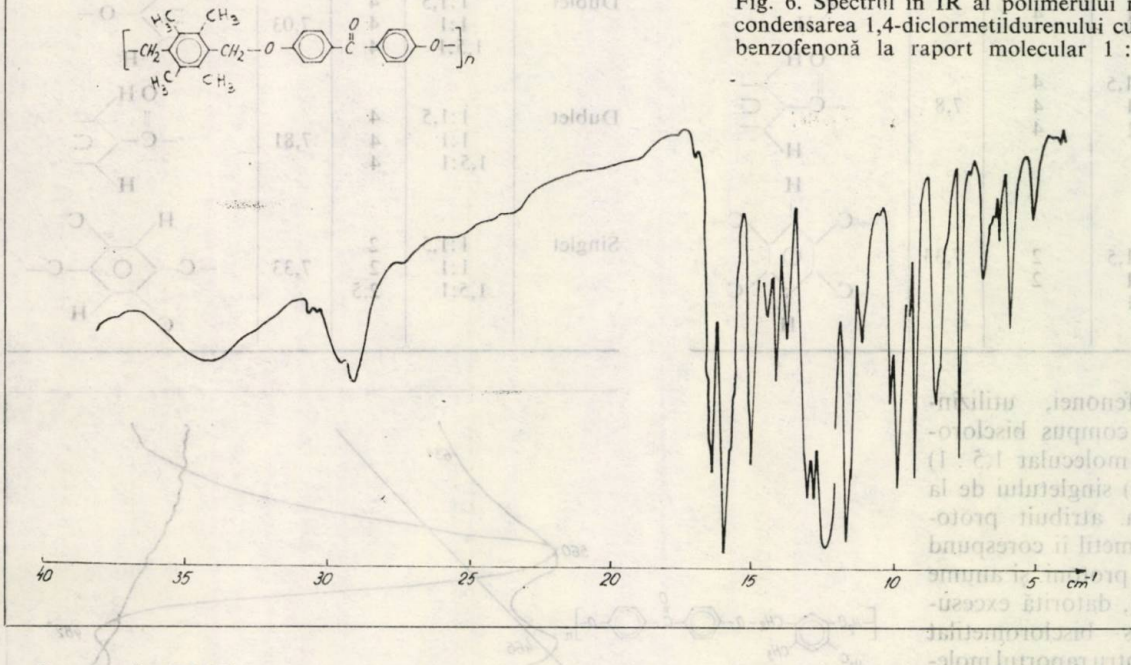


Fig. 6. Spectrul în IR al polimerului rezultat la policondensarea 1,4-diclormetildurenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenonă la raport molecular 1 : 1.

Spectre de RMN

Spectrele de RMN ale policetoeterilor sintetizați confirmă de asemenea structura dedusă din ecuațiile reacțiilor și cu ajutorul spectrelor în IR.

În tabelele 7, 8 și 9 sînt date spre exemplificare valorile parametrilor RMN ale policetoeterilor rezultați prin policondensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzen, 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzen și respectiv cu 1,4-diclormetilduren, la rapoarte moleculare de: 1 : 1 1 : 1,5 și 1,5 : 1.

În cazul polimerilor rezultați prin policondensarea 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului și a 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona pentru raport molecular de 1 : 1, se constată prezența unui singlet la $\delta = 2{,}33$ p.p.m., corespunzător celor 6 protoni din grupele metil și a altui singlet la $\delta = 5{,}09$ p.p.m. atribuit protonilor grupelor metilen (tabelele 7 și 8).

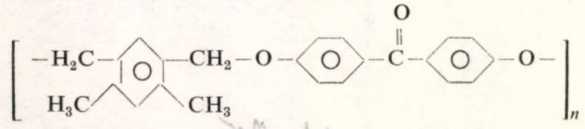
De asemenea, sînt prezente în spectre cîte două dublete: unul la $\delta = 7{,}0$ p.p.m. pentru protonii nucleelor benzenice legate în para de oxigenul eteric și cel de-al doilea la $\delta = 7{,}8$ p.p.m. pentru protonii nucleelor benzenice legate în para de grupa carbonil.

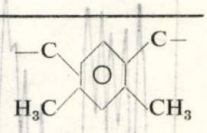
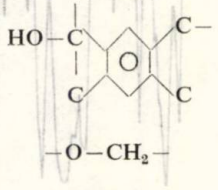
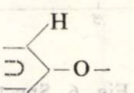
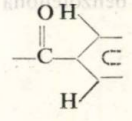
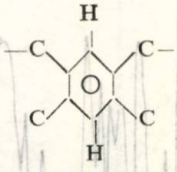
În spectrele RMN ale acestor compuși mai este prezent un singlet la $\delta = 7{,}33$ p.p.m. corespunzător protonilor nucleelor benzenice substituite cu două grupe metil și legate în meta sau para de grupe CH_2 (tabelele 7 și 8).

Pentru aceste două tipuri de polimeri rezultați din policondensarea compușilor bisclorometilați ai benzenului substituit cu doi radicali metil și 4,4'-

Tabelul 7

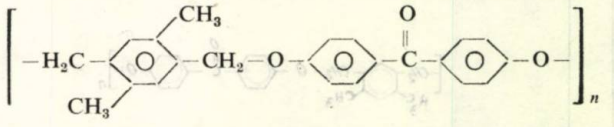
VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU POLIMERI REZULTAȚI PRIN POLICONDENSAREA 1,3-DICLORMETIL-4,6-DIMETILBENZENULUI CU 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONĂ

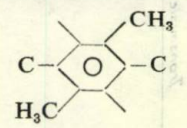
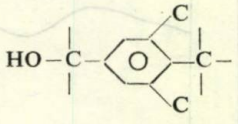
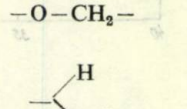
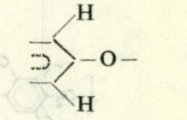
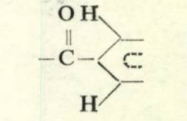
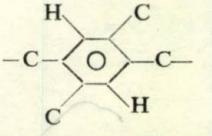


Multiplicitate	Raport molecular	Nr. de protoni	δ,ppm	Atribuire
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	6 6 7,1	2,33	
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	— — 1	4,57	
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	4 4 4	5,09	
Dublet	1:1,5 1:1 1,5:1	4 4 4	7,00	
Dublet	1:1,5 1:1 1,5:1	4 4 4	7,8	
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	2 2	7,33	

Tabelul 8

VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU POLIMERII REZULTAȚI PRIN POLICONDENSAREA 1,4-DICLORMETIL-2,5-DIMETILBENZENULUI CU 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONĂ



Multiplicitate	Raport molecular	Nr. de protoni	δ, ppm	Atribuire
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	6 6 7	2,33	
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	— — 1	4,5	
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	4 4 4	5,09	
Dublet	1:1,5 1:1 1,5:1	4 4 4	7,03	
Dublet	1:1,5 1:1 1,5:1	4 4 4	7,81	
Singlet	1:1,5 1:1 1,5:1	2 2 2,5	7,33	

dihidroxibenzofenonei, utilizîndu-se exces de compus bisclorometilat (raport molecular 1,5 : 1) (tabelele 7 și 8) singletului de la $\delta = 2{,}33$ p.p.m. atribuit protonilor grupelor metil îi corespund mai mult de 6 protoni și anume 7,1 și 7 protoni, datorită excesului de compus bisclorometilat utilizat. Tot pentru raportul molecular compus bisclorometilat: 4,4'-dihidroxibenzofenonă de 1,5 : 1 în spectrele RMN mai apare un singlet la $\delta = 4{,}57$ p.p.m. atribuit protonilor grupei OH rezultată prin hidroliza parțială a clorului din grupele $-CH_2-Cl$ marginale (figurile 7 și 8).

La raportul molecular compus bisclorometilat: 4,4'-dihidroxibenzofenonă de 1 : 1,5 a fost mai dificilă stabilirea numărului de protoni, datorită stabilității reduse a polimerului și necesității trasării spectrelor cu amplificări

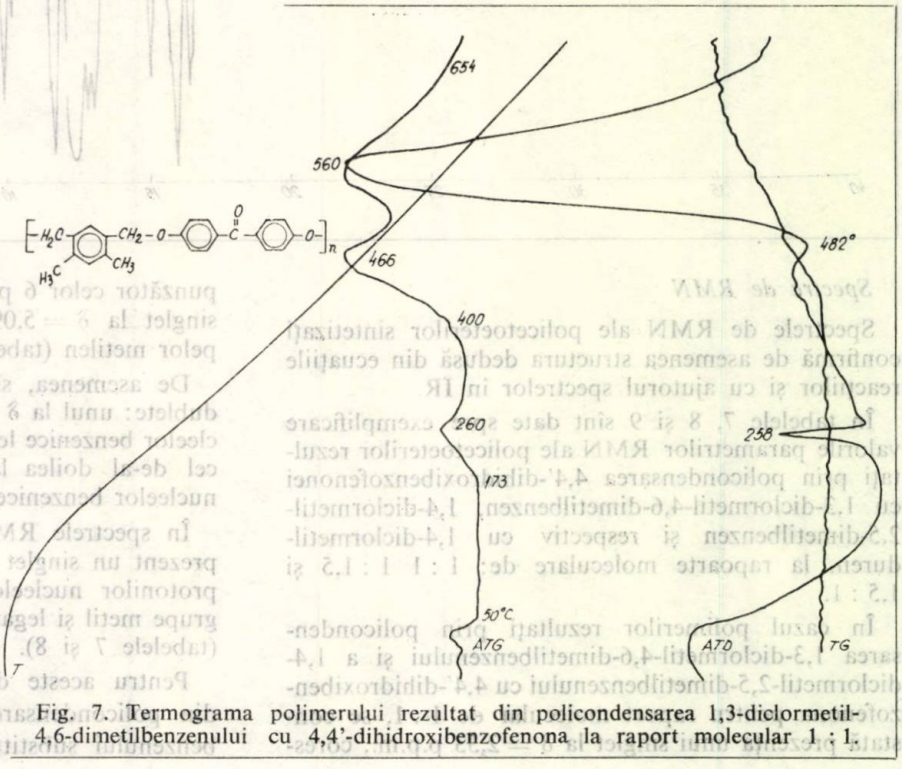


Fig. 7. Termograma polimerului rezultat din policondensarea 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona la raport molecular 1 : 1.

mari. Şi la acest raport molecular al monomerilor, în spectrele compuşilor macromoleculari rezultaţi apar aceleaşi benzi caracteristice tipurilor de protoni menţionaţi pentru polimerii obţinuţi la rapoarte moleculare de 1 : 1 şi 1,5 : 1 ale monomerilor.

Urmărind tabelul 9 se observă în cazul polimerului rezultat din policondensarea 1,4-diclormetildurenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona la raport molecular 1 : 1 şi 1 : 1,5 prezenţa unui singlet la $\delta = 2{,}33$ p.p.m. atribuit protonilor grupelor metil, alt singlet la $\delta = 5{,}18$ p.p.m. atribuit protonilor grupelor metilen şi a două dublete: unul la $\delta = 7{,}07$ datorat protonilor nucleelor benzenice legate în orto faţă de oxigenul eteric, iar cel de-al doilea la $\delta = 7{,}83$ p.p.m. atribuit protonilor nucleelor benzenice legate în orto faţă de grupa carbonil (tabelul 9).

Şi în cazul acestui polimer pentru raportul molecular 1,4-diclormetildurен: 4,4'-dihidroxibenzofenonă de 1,5 : 1, singletului de la $\delta = 2{,}33$ p.p.m. îi corespund mai mult decît 12 protoni şi anume 15 protoni (tabelul 9) datorită excesului de derivat bisclormetilat utilizat la policondensare.

La acest raport molecular al monomerilor în spectrul RMN apare un singlet la $\delta = 4{,}7$ p.p.m. datorat protonilor grupei OH rezultată prin hidroliza parţială a clorului din grupele clormetilenice terminale.

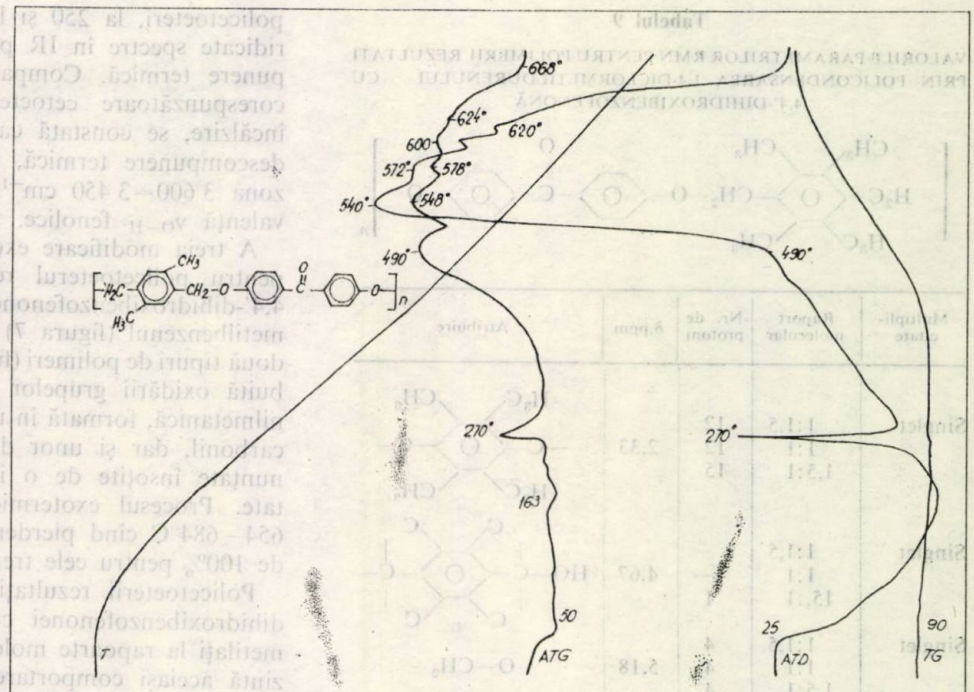


Fig. 8. Termograma polimerului rezultat prin policondensarea 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona la raport molecular de 1 : 1.

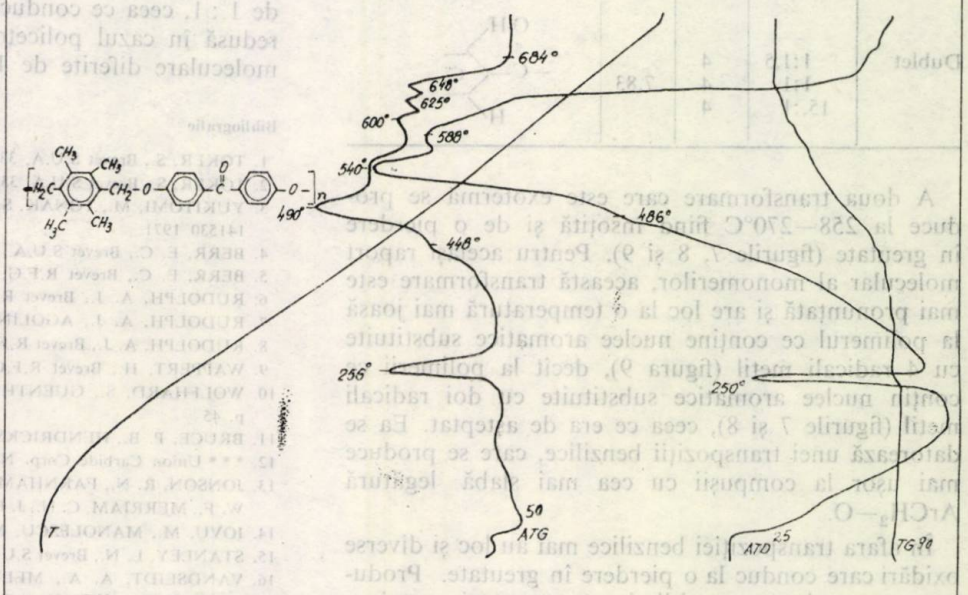


Fig. 9. Termograma polimerului rezultat prin policondensarea 1,4-diclormetildurenului cu 4,4'-dihidroxibenzofenona la raport molecular 1 : 1.

Analiza termogravimetrică

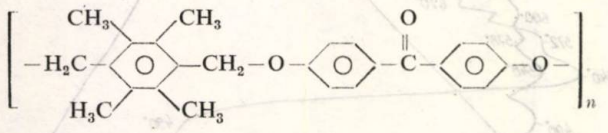
Cu ajutorul unui derivatograf Setaran au fost înregistrate concomitent curba de creştere a temperaturii (*T*), curba termogravimetrică (*TG*), derivata curbei termogravimetrice (*DTG*) şi curba de analiză termică diferenţială (*ATD*).

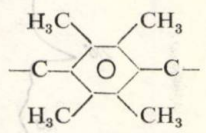
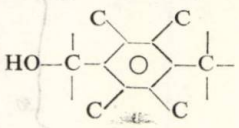
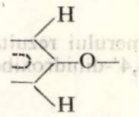
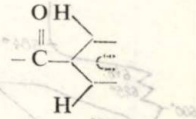
Urmărind termogramele polimerilor rezultaţi din policondensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 1,3-diclormetil-4,6-dimetilbenzen, 1,4-diclormetil-2,5-dimetilbenzen şi 1,4-diclormetilduren, la rapoarte moleculare 1 : 1 (figurile 7, 8 şi 9) se constată o comportare asemănătoare la încălzire a celor trei tipuri de polimeri.

Prima modificare suferită de compuşii macromoleculari amintiţi este cea de schimbare de stare pusă în evidenţă de un efect endotermic (curbele ATD), care datorită topirii treptate a polimerului nu este sesizat la o temperatură fixă ci pe o zonă de temperaturi caracteristice fiecărui polimer în parte. Aceste temperaturi coincid cu cele determinate la microscopul cu masă de încălzire pentru polimerul respectiv.

Tabelul 9

VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU POLIMERII REZULTAȚI PRIN POLICONDENSAREA 1,4-DICLORMETILDURENULUI CU 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONĂ



Multiplicitate	Raport molecular	Nr. de protoni	δ,ppm	Atribuire
Singlet	1:1,5	12		
	1:1	12	2,33	
	1,5:1	15		
Singlet	1:1,5	—		
	1:1	—	4,67	
	15,:1	1		
Singlet	1:1,5	4		
	1:1	4	5,18	$-O-CH_2-$
	1,5:1	4		
Dublet	1:1,5	4		
	1:1	4	7,07	
	1,5:1	4		
Dublet	1:1,5	4		
	1:1	4	7,83	
	15,:1	4		

A doua transformare care este exotermă se produce la 258—270°C fiind însoțită și de o pierdere în greutate (figurile 7, 8 și 9). Pentru același raport molecular al monomerilor, această transformare este mai pronunțată și are loc la o temperatură mai joasă la polimerul ce conține nuclee aromatice substituite cu 4 radicali metil (figura 9), decît la polimerii ce conțin nuclee aromatice substituite cu doi radicali metil (figurile 7 și 8), ceea ce era de așteptat. Ea se datorează unei transpoziții benzilice, care se produce mai ușor la compușii cu cea mai slabă legătură $ArCH_2-O$.

În afara transpoziției benzilice mai au loc și diverse oxidări care conduc la o pierdere în greutate. Producerea acestei transpoziții la temperaturi cuprinse între 250 și 350°C a fost pusă în evidență prin încălzirea unor cetoeteri, cu structură asemănătoare acestor policetoeteri, la 250 și la 360°C, după care au fost ridicate spectre în IR pentru produsele de descompunere termică. Comparînd aceste spectre cu cele corespunzătoare cetoeterilor respectivi înainte de încălzire, se constată că în spectrele produselor de descompunere termică, apar benzi de absorbție în zona 3 600—3 450 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor de valență ν_{O-H} fenolice.

A treia modificare exotermă se produce la 466°C pentru policetoeterul rezultat din policondensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu 1,3-diclormetil-2,4-dimetilbenzenul (figura 7) și la 490°C pentru celelalte două tipuri de polimeri (figurile 8 și 9). Ea poate fi atribuită oxidării grupelor metilenice din puntea difenilmetanică, formată în urma transpoziției, la grupări carbonil, dar și unor degradări oxidative mai pronunțate însoțite de o importantă pierdere în greutate. Procesul exotermic continuă pînă în jur de 654—684°C cînd pierderea în greutate este aproape de 100% pentru cele trei tipuri de polimeri amintiți.

Policetoeterii rezultați prin policondensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu cei trei compuși bisclormetilați la rapoarte moleculare diferite de 1 : 1, prezintă aceiași comportare la încălzire ca și policetoeterii corespunzători obținuți la raportul molecular de 1 : 1. Fiecare din cele trei efecte termice menționate se produce însă la temperaturi inferioare celor produse la polimerii rezultați la raportul molecular de 1 : 1, ceea ce conduce la o stabilitate termică mai redusă în cazul policetoeterilor obținuți la rapoarte moleculare diferite de 1 : 1.

Bibliografie

1. TOKER, S., Brevet S.U.A. 3330884, 1967
2. TOKER, S., Brevet S.U.A. 3324199 1967
3. YUKITOMI, M., TONAK, S., Brevet Japonia 7037833, 1970; CA 75, 141530 1971
4. BERR, E. C., Brevet S.U.A. 3516966, 1970
5. BERR, E. C., Brevet R.F.G. 1905652, 1969
6. RUDOLPH, A. J., Brevet R.F.G. 2128732, 1971
7. RUDOLPH, A. J., AGOLINI, F., Brevet R.F.G. 2123733, 1971
8. RUDOLPH, A. J., Brevet R.F.G., 2128734, 1971
9. WAPPERT, H., Brevet R.F.G. 1919010 1970
10. WOLFHARD, S., GUENTHER, E. N., Macromol. Chem. 130, 1969, p. 45
11. BRUCE, P. B., HENDRICKS G. E., Brevet francez 146250, 1966
12. *** Union Carbide Corp. Neth. Appl. Brevet englez 6509367, 1966
13. JONSON, R. N., FARNHAM A. G., CLENEDINNING R. A., HALE W. F., MERRIAM, C. N., J. Polym. Sci. Part. A-1 5 nr. 9 1967, p. 2375
14. IOVU, M., MANOLESCU, M., Brevet R.S.R., 61805, 1969
15. STANLEY, L. N., Brevet S.U.A. 3073866 1963
16. VANDSEIDT, A. A., MELNIKOVA, E. P., KUHAREVA, L. V., J. Priklad Him. 23, 1960, p. 2151

Intrat în redacție: 2.VI.1980

RADU AVRAM
MARIAN TRIFAN

Oxidarea catalitică cu aer a *n*-alcanilor C_{11}—C_{23}

C.Z. 66.094.37

În lucrare se studiază modul în care se oxidează n-alcanii $C_{11}-C_{23}$, în prezența catalizatorilor de Cr și K. S-au determinat compozițiile acizilor monocarboxilici insolubili, compoziția gazelor reziduale și cantitatea globală de produse secundare.

The paper deals with the oxidation of $C_{11}-C_{23}$ n-alkanes in presence of Cr and K catalysts. The composition of the insoluble monocarboxylic acids and residual gas is determined as well as the total amount of by-products.

В работе описывается механизм окисления н-алканов C_{11}—C_{23}, в присутствии Cr и K — катализаторов. Были определены состав нерастворимых монокарбоксильных кислот, состав абгазов и общее количество побочных продуктов.

Acizii grași, în special cei cu mai mult de 10 atomi de carbon în moleculă, sînt substanțe cu numeroase utilizări în industria alcoolilor grași, a detergenților, a plastifianților, a cerurilor sintetice, a săpunurilor etc.

Cercetările efectuate atît în țară, cît și pe plan mondial au urmărit să folosească pentru oxidare materii prime, catalizatori și condiții de lucru care să ofere randamente ridicate în acizi grași.

Literatura de specialitate indică numeroase studii referitoare la natura materiilor prime supuse oxidării și la compoziția catalizatorilor. De exemplu, catalizatori pentru oxidarea parafinelor la acizi grași au fost obținuți prin tratarea sărurilor de mangan și de potasiu (sodiu), cu acizi organici C_1-C_4 [1]; Perchenko și colaboratorii [2, 3] propun și un alt mod de obținere a catalizatorilor pe bază de Mn—K (Na), astfel sărurile de mangan ale acizilor dicarboxilici se prepară prin tratarea oxizilor de mangan cu acizi dicarboxilici în prezență de compuși cu oxigen.

Selectivitatea unor catalizatori formați din aliaj de Si—Mn—Al—Fe a fost îmbunătățită prin tratarea acestora cu soluție apoasă de KOH 30% [4].

Factorii care influențează performanțele reactoarelor de oxidare a parafinelor la acizi grași au fost studiați de Kostin și colaboratorii săi [5]; s-a studiat, de asemenea, și ponderea acizilor carboxilici, a bioxidului de carbon, a apei și a compușilor carbonilici obținuți de la oxidarea *n*-parafinelor la 120—140°C [6].

Într-o serie de lucrări a fost studiat și efectul sinergetic al unor amestecuri de catalizatori asupra oxidării *n*-alcanilor [7 — 10].

Dr. ing. RADU AVRAM, dr. ing. MARIAN TRIFAN, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică

Așadar, după cum rezultă din literatură cantitatea și calitatea acizilor grași obținuți în urma oxidării *n*-parafinelor depind atît de natura materiei prime supuse oxidării și a catalizatorilor folosiți, cît și de condițiile de lucru.

Realizarea cercetării

În lucrare se studiază oxidarea *n*-alcanilor $C_{11}-C_{23}$ în fază lichidă cu aer și în prezența naftenaților de crom și potasiu. Lucrarea își propune să aducă unele contribuții referitoare la poziția în care are loc atacul oxigenului asupra catenei *n*-alcanilor; se fac unele aprecieri referitoare la bilanțul general de materiale.

S-a lucrat cu mai multe tipuri de hidrocarburi folosindu-se același tip de catalizator: amestec de naftenat de crom și naftenat de potasiu în raport molar 1 : 1. Raportul molar hidrocarbură : catalizator a fost de 100 : 1.

S-au supus oxidării patru tipuri de hidrocarburi A, B, C, D figurile 1, 2, 3, avînd masa moleculară medie între 160—300 figura 4. Hidrocarbura A a fost *n*-dodecan de mare puritate: catalizatorii s-au preparat în laborator după metode descrise [11].

Studiile anterioare [10] au arătat că oxidările unor *n*-alcani la 120—130°C duc la rezultate mai bune în sensul evitării formării unor cantități mari de produse secundare. Avînd în vedere aceste studii s-a convenit ca oxidările să se facă la 130°C folosind catalizatori de crom și potasiu în raport molar 1 : 1. Timpul de reacție a fost în funcție de natura amestecului supus oxidării și de condiția finală referitoare la indicele de aciditate. Oxidările s-au condus pînă la atingerea unui indice de aciditate final de 70 mgKOH/g. Debitul agentului de oxidare a fost 25 l/h.

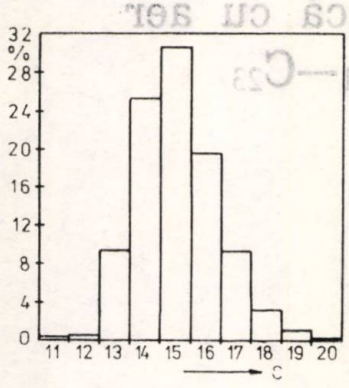


Fig. 1. Compoziția hidrocarburii B.

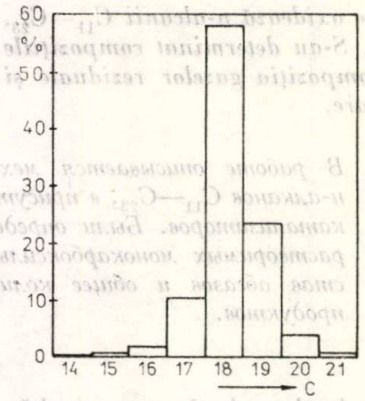


Fig. 2. Compoziția hidrocarburii C.

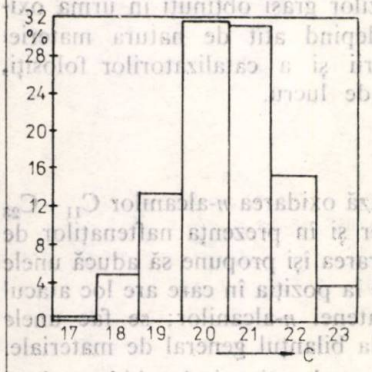


Fig. 3. Compoziția hidrocarburii D.

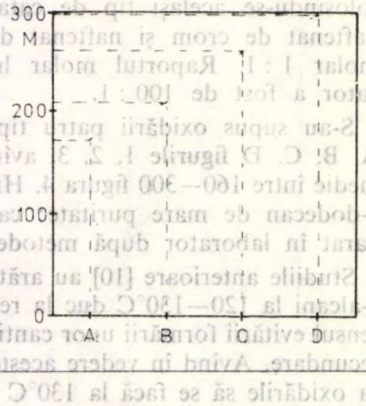
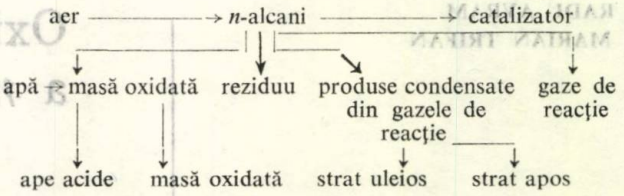


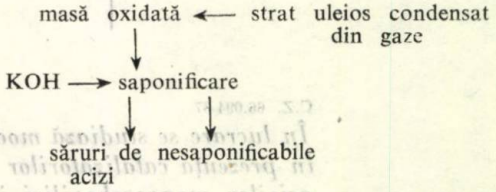
Fig. 4. Masa moleculară medie a amestecului de alimentare.

Oxidarea catalitică a celor patru tipuri de hidrocarburi s-a făcut într-o instalație clasică din sticlă. Oxidările au fost făcute în șarje duble: prima șarjă pentru analize, iar șarja a doua pentru reproductibilitate și bilanț material. Produsele rezultate prin oxidare (înainte de prelucrare) sînt menționate în schema 1.



Schema 1. Produsele oxidării înainte de prelucrare.

Schema de prelucrare a masei oxidate este redată sumar în schema 2.



Schema 2. Prelucrarea masei oxidate pentru obținerea sărurilor de acizi organici.

În cursul reacției de oxidare s-a făcut analiza masei oxidate pentru determinarea indicelui de peroxid și a indicelui de aciditate din oră în oră, în vederea urmăririi evoluției în timp a procesului de oxidare. La sfîrșitul reacției pentru masa oxidată s-au determinat indicii finali de aciditate, de ester, de carbonil și de hidroxil; s-au determinat și indicii finali de aciditate pentru produsele condensate din gazele de reacție.

Produsele acide insolubile în apă au fost separate în vederea determinării cantitative și calitative. Pentru determinările calitative s-a folosit metoda cromatografică deoarece conferă simplitate și exactitate într-un timp de analiză convenabil.

Analizele cromatografice au fost precedate de pregătirea probelor pentru analiză care s-a făcut conform schemei 3.

Schema 3. Prelucrarea sărurilor de acizi în vederea obținerii esterilor metilici pentru analiza lor.

Determinările cromatografice s-au făcut în următoarele condiții:

- coloane de oțel inoxidabil $\varnothing_i = 4$ mm; $\varnothing_e = 6$ mm; $l = 2$ m
- suport, cromosorb W
- lichid de repartiție, silicon E 301
- gaz purtător N_2
- regim programat de temperatură $t_i = 80°C$; $t_f = 205°C$; 4°C/min rata de creștere
- detector de ionizare în flacără

Componenții amestecului supus analizei s-au identificat în majoritate cu etaloanele din dotare.

Discuții

În ceea ce privește variația indicelui de peroxid (figura 5) în funcție de timp se observă că în toate cazurile studiate peroxizii ating o valoare maximă după care încep să dispară din mediul de reacție. Valorile maxime ale indicilor de peroxid pentru cele patru hidrocarburi sînt atinse în ordinea $IP_D > IP_C > IP_B > IP_A$; aceeași ordine se păstrează și la scăderea cantitativă din masa de reacție după o valoare maximă atinsă (1 mgO/g).

După cum s-a arătat, reacția de oxidare a amestecurilor de *n*-alcani a fost condusă pînă la atingerea unui indice de aciditate = 70 mgKOH/g comparabil cu cel care se realizează în industrie; la indici de aciditate mai mari crește cantitatea de produse secundare și de substanțe condensate din gazele de reacție și se intensifică arderile.

Rezultatele obținute la analiza indicelui de aciditate pe tot parcursul oxidării (figura 6) arată că variația indicelui de aciditate este pentru toate cazurile o funcție continuu crescătoare, avînd aproximativ alura unei drepte. Se observă că durata atingerii indicelui de aciditate propus este cu atît mai mică cu cît amestecul supus oxidării conține *n*-alcani cu masă moleculară medie mai mare și crește în ordinea $A > B > C > D$; valorile finale ale indicilor de aciditate sînt cele din figura 6.

Rezultatele obținute în urma analizelor efectuate la sfîrșitul reacției sînt cele menționate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE FINALE ALE INDICILOR DE ACIDITATE ESTER, CARBONIL ȘI HIDROXIL

Hidrocarbura	Indice de aciditate mg KOH/g			Indici de:		
	oxidat	apos	uleios	ester, mgKOH/g	carbonil, mgO/g	hidroxil, mgKOH/g
D	70,5	183,33	75,6	12,02	7,6	4,96
C	68,9	116,39	74,61	46,53	9,2	6,14
B	69,7	187,55	67,5	103,27	8,8	2,12
A	69,66	164,21	77,56	58,28	13,03	3,4

Indicele de ester a fost calculat ca diferența între indicele de saponificare și indicele de aciditate al masei oxidate. Așa cum rezultă din tabel, cantități mici de ester s-au format în cazul oxidării amestecului de *n*-alcani *D* care conțin cu preponderență *n*-alcani cu 20 de atomi de carbon.

Pentru întocmirea bilanțului material masa de reacție oxidată, împreună cu substanțele antrenate și condensate în timpul oxidării din gazele de reacție, au fost supuse prelucrării conform procedurii descrise.

Datele obținute cu privire la bilanțul material au fost sintetizate în tabelul 2.

Se constată o creștere a cantității de substanțe antrenate și condensate în timpul reacției din gaze odată cu scăderea masei moleculare a amestecului supus oxidării; aceasta se datorește în parte și timpului de reacție mai lung pentru hidrocarburile mai ușoare.

Materialele ieșite din reacție: oxidatul care conține acizi și nereacționat, aposul care conține acizi inferiori solubili în apă și uleiosul care conține acizi

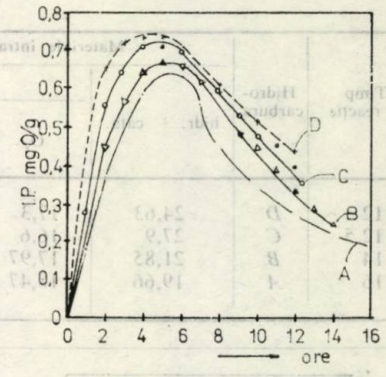


Fig. 5. Variația indicelui de peroxid în funcție de timp.

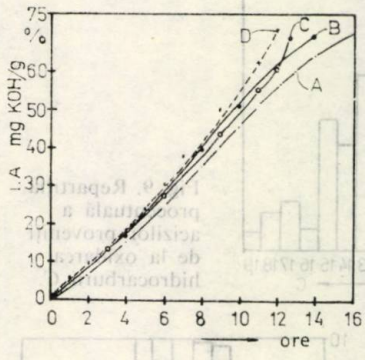


Fig. 6. Variația indicelui de aciditate în funcție de timp.

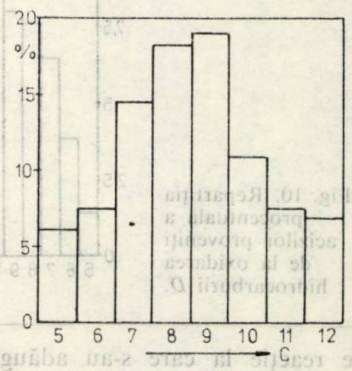


Fig. 7. Repartiția procentuală a acizilor proveniți de la oxidarea hidrocarburii A.

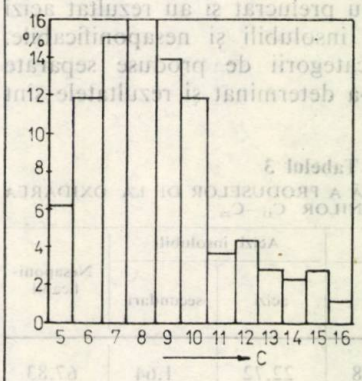


Fig. 8. Repartiția procentuală a acizilor proveniți de la oxidarea hidrocarburii B.

insolubili în apă antrenați și condensați din gazele de reacție, cresc în greutate pentru toate cele patru hidrocarburi, față de hidrocarbura supusă oxidării; creșterea în greutate este datorată compușilor cu oxigen formați în timpul reacției.

Gazele de reacție rezultate în timpul reacției de oxidare sînt compuse în principal din aer îmbogățit cu azot, oxid de carbon și bioxid de carbon. Masa

Tabelul 2

BILANȚ MATERIAL, % g

Timp de reacție	Hidrocarbura	Materiale intrate			Materiale ieșite						
		hidr. + cata.	aer		oxidat	apos	uleios	rezid.	gaze		
			O_2	N_2					O_2	CO, CO_2	N_2
12	*D*	24,63	17,3	58,07	26,2	2,04	0,39	0,38	3,64	9,28	58,07
12,5	*C*	27,9	16,6	55,5	27,97	2,18	0,80	0,41	3,80	9,34	55,5
14	*B*	21,85	17,97	60,18	22,73	2,37	1,10	0,35	6,22	7,05	60,18
16	*A*	19,66	18,47	61,87	23,59	2,30	1,17	0,31	3,12	7,64	61,87

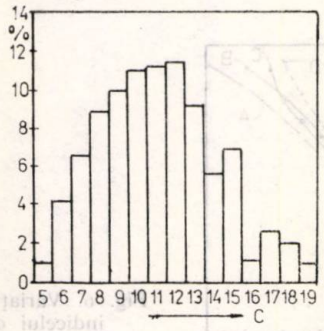


Fig. 9. Repartiția procentuală a acizilor proveniți de la oxidarea hidrocarburii *C*.

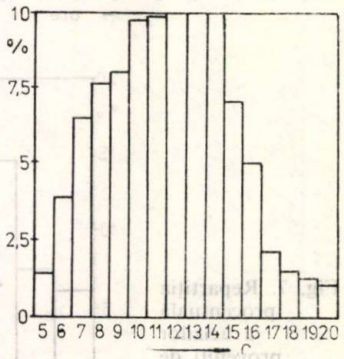


Fig. 10. Repartiția procentuală a acizilor proveniți de la oxidarea hidrocarburii *D*.

de reacție la care s-au adăugat substanțele antrenate și condensate s-au prelucrat și au rezultat acizi solubili în apă, acizi insolubili și nesaponificabile.

Ponderea acestor categorii de produse separate din masa de reacție s-a determinat și rezultatele sînt date în tabelul 3.

Tabelul 3

REPARTIȚIA PROCENTUALĂ A PRODUSELOR DE LA OXIDAREA *n*-ALCANILOR C_{11}—C_{23}

Hidrocarbura	Acizi solubili		Acizi insolubili		Nesaponificabil
	acizi calculați în C_2	apă	acizi	secundari	
D	1,53	6,28	22,72	1,64	67,83
C	1,77	6,81	20,22	1,80	69,4
B	1,94	7,75	22,94	2,24	65,13
A	2,03	8,12	20,0	3,13	66,72

Acizii inferiori solubili calculați ca acid acetic cresc odată cu scăderea masei moleculare a *n*-alcanilor; cantitatea de apă de reacție rezultată în urma arderilor de hidrocarbură crește în ordinea D < C < < B < A.

Datele referitoare la acizii insolubili au fost obținute în urma cromatografierii lor sub formă de esteri metilici.

Distribuția acizilor formați în urma oxidării *n*-alcanilor este dată în figurile 7, 8, 9 și 10. Datele de literatură arată că la oxidarea unor hidrocarburi pure sau a unor amestecuri în prezența unui singur catalizator, ruperea catenei *n*-alcanilor se face preponderent la mijloc. În urma cercetării efectuate în prezentul studiu a rezultat că ruperea catenei *n*-alcanilor se face cu preponderență lateral, așa după cum se observă din repartiția acizilor formați; deplasarea ruperii spre marginea catenei se vede mai clar în cazul unei hidrocarburi pure (*n*-dodecan), hidrocarbura *A*.

Făcînd o repartiție pe grupe de acizi insolubili C_5—C_9 și mai mare de C_{10} în funcție de posibilitățile de utilizare a acestora, se constată că cele mai ridicate procente în acizi C_5—C_9 cu posibilități mai restrînse de valorificare s-au obținut atunci cînd s-au oxidat hidrocarburile *A* și *B*. Grupa de acizi cu mai mult de 10 atomi de carbon s-a obținut în procente mai mari cînd s-a oxidat hidrocarbura *D*.

Concluzii

Studiind oxidarea *n*-alcanilor C_{11}—C_{23} în prezență de catalizatori pe bază de crom și potasiu se constată următoarele:

— *n*-alcanii cu masă medie moleculară mai mare se oxidează înr-un timp mai scurt decît cei cu masă medie moleculară mai mică;

— în prezența naftenaților de crom și potasiu ruperea catenei se face lateral;

— se obțin amestecuri de acizi în care preponderenți sînt cei cu masă moleculară mai mare.

Bibliografie

1. PERCHENKO, A. A., BOLYANOVSKII, D. M., GORYACHEVA, G. A., DERKOVSKII, Yu. M., TEMIRGALIEV, T. G., U.S.S.R. 475, 171 (cl BO lj) 30 iuîn., 1975
2. PERCHENKO A. A., OBEREMKO, A. V., U.R S.S 253,031 (cl. BO lj) 30 sept., 1969
3. PERCHENKO, A. A., GORYACHEVA. G. A., Rab. Soversh. Proizvod. Sin. Zhirozamen. Poverkhostnoaktiv. Veshchestv. Mynshch. Svedstv, 2 1969. p. 24.
4. GAFAROVA, N. A., NAURUZOV, M. KH. Tr. Inst. Khim. Nefti prir. Solei, Akad. Nauk Kaz. S.S.R, 6, 1973 p. 112.
5. KOSTIN, Yu. D., POLTAVSKII, G. Ya., Khim. Tekhnol. (Kiev), 6, 1972
6. LEBEDEVA, N. M., MARUS, L. D., IBRAGIMOV, A. G., LYAMINA, N. F., Khim. Tekhnol. Tope. Masel, 3, 1974, p. 13
7. KHASAN, F., SERGEEVA, E. P., MANAKOV, M. N., LEBEDEV, N. N., Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., 61, 1969, p. 26
8. MANAKOV, M. N., Khim. Prom., 2, 1974 p. 95
9. MANAKOV, M. N., ROZIN, V. L., KRUCHININ, V. A., Nefte Khimia 13, nr. 14 1973, p. 556
10. PAPAHAGI, L., TRIFAN, M., AVRAM, R., Bul. Inst. Politehnic, București, 41, 1979
11. DRIMUȘ, I., TRIFAN, M., Revue Roumaine Chim., 22, 1977, p. 1053

Intrat în redacție: 3.VII.1980

VALERIU ŞUNEL
JEAN—MICHEL HERDAN
CONSTANTIN BUDEANU
RADA DĂNEŢ
MARIA APOSTOLESCU

Derivaţi ai acidului asparagic cu acţiune biologică.

Sinteza de noi 1—[N—(*p*—nitrobenzoil)-α—D,L—asparagil]—imidazoli cu acţiune hipotensivă

C.Z. 547.466.6:615.711

În scopul obţinerii de noi substanţe cu activitate biologică, s-au sintetizat derivaţi de 1-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D,L-asparagil]-imidazol prin deciclizarea 2-(p-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinonei-5 şi 2-(p-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinonei-5 cu imidazolul.
Produsele sintetizaţe au acţiune hipotensivă comparabilă cu aceea a hipopresolului.

To obtain new compounds with biological activity, 1-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D, L-asparagyl]-imidazole derivatives were synthesized by decyclization of 2-(p-nitrophenyl)-4-(β-carboxymethyl)- Δ²-oxazolynone-5 and 2-(p-nitrophenyl)-4-(β-amidomethyl)-Δ²-oxazolynone-5 with imidazole. The synthesized products show a hypotensive action comparable to that of Hypopresol.

С целью получения новых, биологических активных веществ были синтетизированы производные 1-[N-(n-нитробензол)-α-D, L--аспарагил]-имидазола дециклизацией 2-(n-нитрофенил)-4-(β-карбоксиметил)-Δ²-оксазолинона-5 и 2-(n-нитрофенил)-4-(β-амидометил)-Δ²-оксазолинона-5 с имидазолом. Полученные продукты обладают гипотенсивным действием, сравнимым с действием гипопресола.

Progresele realizate în domeniul medicamentelor antihipertensive se datoresc atît preocupărilor în sinteza acestui tip de substanţe, cît şi îmbunătăţirii metodologiei de control a substanţelor supuse testării.

Printre substanţele folosite în terapia antihipertensivă un loc important îl ocupă şi unii derivaţi imidazolici [1—4]. Selectivitatea acestor substanţe depinde mult de natura suportului respectiv. În general, aminoacizii, hormonii, metabolitii etc., în cazul cînd sînt folosiţi ca suport, îmbunătăţesc indicii chimio-terapici. Este cunoscut că acidul L-asparagic şi derivaţii săi acilaţi cu restul benzoil para-substituit, participînd la metabolismele organismelor animale, micşorează toxicitatea unor produse medicamentoase şi în acelaşi timp pot asigura vehicularea acestora la nivelul celular [5—13].

Aceste rezultate au justificat preocuparea autorilor de a sintetiza derivaţi de acid asparagic a căror componentă activă, imidazolul, să aibă ca suport restul din acidul N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagic şi N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagină.

Rezultate şi discuţii

Reactivitatea mare a Δ²-oxazolinonelor-5 a stimulat o serie de cercetări [5—8, 10, 14—19] să studieze reacţiile acestora cu amoniacul, aminele primare, secundare, precum şi alţi asemenea derivaţi. Reactivitatea pronunţată a Δ²-oxazolinonelor-5 este determinată atît de sistemul anhidridic ciclic, cît şi de efectul atrăgător de electroni a grupării $>C=N-$. Din această cauză, gruparea carbonil din poziţia 5 se comportă mai mult ca o grupare cetonică decît ca un carbonil lactamic prezentînd o puternică afinitate pentru reactanţii nucleofili. Întrucît bazicitatea imidazolului este destul de mare, s-a presupus că şi el va decicliza inelul oxazolinonic prin atac nucleofil la grupa $>C=O$, ducînd la derivaţi în care imidazolul are ca suport acidul N-(*p*-nitrobenzoil)-D, L--asparagic sau N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagină.

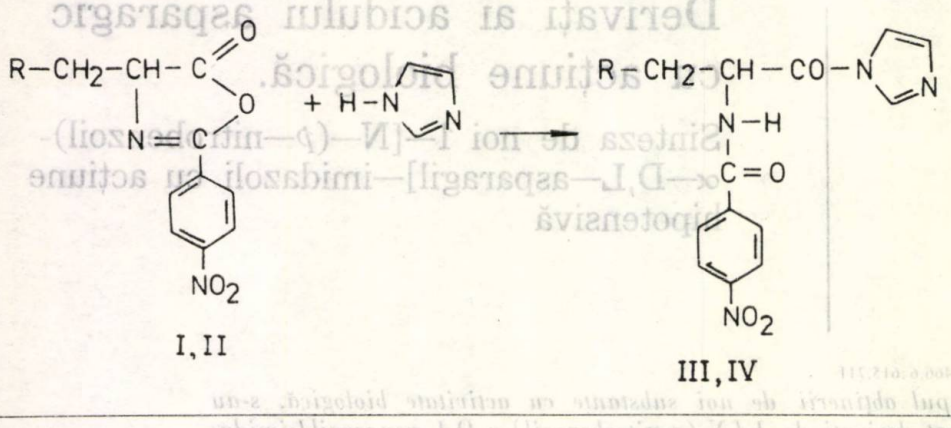
Încălzind 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinona-5(I) şi 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²--oxazolinona-5(II) în soluţie de dioxan anhidru cu imidazolul s-au obţinut compuşii III, IV cu randamente variind între 75—80%.

I, III $R = COOH$; II,IV $R = CONH_2$

Se consideră că mecanismul acestei reacţii este similar cu cel atribuit şi în cazul deciclizării acestor oxazolone sub influenţa unor produse cu caracter bazic [14]. Produsele III, IV sintetizate au fost purificate prin recristalizare din acetat de etil. Ele se prezintă sub formă de cristale incolore cu puncte de topire fixe.

Structura noilor compuşi sintetizaţi a fost dovedită prin analiză elementară şi spectrală în IR. Datele analitice obţinute sînt sistematizate în tabelul 1.

Dr. chim. VALERIU ŞUNEL, dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU şi dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, Institutul politehnic — Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. JEAN-MICHEL HERDAN, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.
Dr. farm. RADA DĂNEŢ, Întreprinderea de antibiotice — Iaşi.



I, II

III, IV

Fig. 1. Ecuația reacției de obținere a compușilor III și IV.

Tabelul 1

DATELE ANALITICE ALE COMPUȘILOR III, IV

Prod. nr.	Formula moleculară	C, %		H, %		N, %		Temperatura de topire, °C	Randament, %
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
III	$C_{14}H_{12}N_4O_6$	49,41	49,65	3,65	3,68	18,82	19,28	90—92	75,2
IV	$C_{12}H_{13}N_5O_5$	50,75	51,16	3,92	4,25	21,14	21,61	226—227	80

Tabelul 2

BENZI IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE PENTRU COMPUȘII III, IV

Prod. nr.	νN—H	νC=O	νC=N	νCOOH	νInel	νNO_2		νamidă II	Nucleu aromatic substituit
						sim.	asim.		
III	295; 3255	1640	1600	1710	1490	1350	1560	1535	882
IV	2900; 3300	1670	1600	—	1460	1350	1560	1530	880

Spectrele de absorbție în infraroșu au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Benzile de absorbție caracteristice pentru grupările funcționale [20] sînt trecute în tabelul 2.

Datele spectrale coroborate cu datele analizelor elementare confirmă structurile III și IV ale produselor de reacție. Imidazolul reacționează, deci, ca reactant nucleofil prin gruparea NH, situație explicabilă ținînd cont de disponibilitatea celor doi electroni p ai azotului.

Urmărind latura aplicativă, substanțelor noi obținute li s-a stabilit toxicitatea și au fost testate din punctul de vedere al acțiunii lor hipotensive. Toxicitatea a fost evaluată în funcție de letalitatea observată prin determinarea DL_{50} (tabelul 3) după metoda grafică a lui Miller și Tainter [21].

După stabilirea valorii DL_{50}, s-a calculat gradul de toxicitate, care rezultă din raportul dintre DL_{50} a substanței martor și DL_{50} a substanței de cercetat.

Gradul de toxicitate pentru substanțele III și IV este:

$$\frac{DL_{50}\ \text{substanța martor (hipopresol)}}{DL_{50}\ \text{substanța nouă (III)}} = \frac{240}{170} = 1{,}4$$

$$\frac{DL_{50}\ \text{substanța martor (hipopresol)}}{DL_{50}\ \text{substanța nouă (IV)}} = \frac{240}{185} = 1{,}2$$

Tabelul 3

DETERMINAREA VALORII DL_{50}

Substanța	Calea de administrare	Animale de experiență	DL_{50}
Hipopresol	i.p.	șoareci	240±50 mg/kg corp
III	i.p.	șoareci	170±25 mg/kg corp
	p.o.	șoareci	700±30 mg/kg corp
	i.v.	șoareci	125 mg/kg corp
IV	i.p.	șoareci	185±30 mg/kg corp
	p.o.	șoareci	720±35 mg/kg corp
	i.v.	șoareci	135 mg/kg corp

Substanțele III și IV prezintă un grad de toxicitate neînsemnat față de „Hipopresol".

În ceea ce privește relația dintre DL_{50} i. p. și DL_{50} p.o., se cunoaște că atunci cînd valoarea raportului este $\leqslant 1$ există o absorbție bună și pe cale orală [22].

$$\frac{DL_{50}\ \text{p.o. (III)}}{DL_{50}\ \text{i.p. (III)}} = \frac{700}{170} = 4{,}1;$$

$$\frac{DL_{50}\ \text{p.o. (IV)}}{DL_{50}\ \text{i.p. (IV)}} = \frac{720}{185} = 3{,}9$$

Pentru compușii III și IV, acest raport are valori cuprinse între 3,9 și 4,1, ceea ce indică o absorbție bună pe cale digestivă. Aprecierea farmacologică a substanțelor sintetizate s-a efectuat pe pisici anesteziate cu cloraloză (0,1 g/kg corp). Acest procedeu prezintă avantajul unei presiuni arteriale mai stabile, deoarece animalul nu este activ la stimulii externi (vizual, auditivi, tactili) [23]. Testarea compușilor noi sintetizați s-a făcut în comparație cu „Hipopresolul". Potența hipotensivă asupra presiunii arteriale la pisică, prezintă următoarele valori la concentrația de 1 mg/kg corp (tabelul 4).

Tabelul 4

INFLUENȚA COMPUȘILOR III, IV, ASUPRA PRESIUNII ARTERIALE COMPARATIV CU „HIPOPRESOLUL"

Animale	Doza mg/kg corp	Nr. exp.	Substanța	T. A., mm Hg	Minute efect maxim
Pisică	1	8	III	60	45
		4	Hipopresol	26	20
Pisică	1	10	IV	58	50
		4	Hipopresol	26	20

După Quevanvillier [24], o substanță dotată cu însușiri hipotensive produce o cădere a presiunii arteriale cel puțin cu 20 mm Hg. În cazul compușilor sintetizați, cercetarea efectului hipotensiv la doza de 1 mg/kg corp, îi situează în categoria substanțelor hipotensive. Efectul hipotensiv apare la aproximativ 8—10 min. de la administrarea substanțelor, atinge maximum la 20—30 min și durează aproximativ două ore. „Hipopresolul", la doze de 0,5—2 mg/kg corp, scade presiunea arterială la 28—50 mm Hg. Rezultatele sînt în concordanță cu datele obținute de Schmidt [25], care, la doze de 0,5—2 mg/kg corp intravenos, obține o hipotensiune de 15 ± 2 mm Hg, fără a trece de 50 mm Hg.

Din datele experimentale obținute se constată că derivații 1-[N-(*p*-nitrobenzoil)-α-D, L-asparagil]-imidazol și 1-[N-(*p*-nitrobenzoil)-α-D, L-asparaginil]-imidazol sînt biologic activi, fapt explicabil prin potențarea efectului hipotensiv de către imidazol. Compușii III și IV se remarcă printr-o durată de acțiune prelungită, ceea ce presupune că acțiunea hipotensivă se produce prin scindarea treptată a ciclului imidaozlic.

Partea experimentală

2-(p-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinona-5 (I).

A fost obținută din acid N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagic și anhidridă acetică [14].

2-(p-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinonă-5(II)

A fost obținută din N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagină și anhidridă acetică [15].

1-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D, L-asparagil]-imidazol (III)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux se introduc 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinonă-5, 0,1 moli de imidazol și 50 ml dioxan anhidru. Conținutul se refluxează pe baie de glicerină timp de patru ore, cînd se obține o soluție omogenă. Se îndepărtează dioxanul, prin distilare la presiune scăzută și temperatură de 40—45°C, pînă la un volum de 4—5 ml. Prin adăugare de eter etilic anhidru și eter de petrol anhidru (1: 1), se separă un produs uleios. Acesta, prin spălări repetate cu acetat de etil și apoi cu eter etilic anhidru, se transformă într-o pulbere fină de culoare gri. Prin recristalizare, din acetat de etil proaspăt distilat se obține un produs incolor. După uscare în etuvă cu vid timp de opt ore la temperatura de 40°C, produsul se topește la 90—92°C. Randament 75,2%.

1-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D, L-asparaginil]-imidazol (IV)

S-a obținut în mod analog cu compusul III, pornind de la 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinonă-5, 0,1 moli imidazol și 60 ml dioxan anhidru.

Pentru purificare, produsul brut a fost dizolvat în acetat de etil, decolorat cu cărbune și precipitat cu eter de petrol anhidru. După filtrare și uscare sub vid la temperatura de 70°C, produsul pur are aspectul unei pulberi incolore. Produsul se topește la 226—227°C. Randament 80%.

Concluzii

Prin deciclizarea unor Δ²-oxazolinone-5 (I, II), cu imidazol s-au obținut produsele 1-[N-(*p*-nitrobenzoil)-α-D, L-asparagil]-imidazol (III) și 1-[N-(*p*-nitrobenzoil)-α-D, L,-asparaginil]-imidazol (IV) necunoscute în literatura de specialitate, în care gruparea activă este grefată pe restul acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-asparagic și N-(*p*-nitrobenzoil)-asparagină.

Structura compușilor sintetizați a fost stabilită prin analiză elementară și spectrală în IR.

S-au efectuat încercări experimentale, urmărindu-se toxicitatea și activitatea antihipertensivă a noilor compuși. Produsele prezintă activitate hipotensivă comparabilă cu cea a hipopresolului.

Bibliografie

1. MOUSSERON, M., KAMEUKA, J. M., și STENGER, A. Chim. Ther., 2, 1967, p. 95
2. ROHRBACH, P. și BLUM J., Chem. Abstr., 72, 1970, p. 31 791
3. SKALETZKY, L., Chem. Abstr., 76, 1972, p. 59.628
4. WATTS, E. A., Chem. Abstr., 79, 1973, p. 53.321
5. BUDEANU, C. H și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. Ic, 17, 1971, p. 207
6. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. Ic. 18, 1972, p. 169
7. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. Ic, 20, 1974, p. 59
8. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IANCU, I., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ R., Rev. Medico-Chirurgicală, Iași, 77, 1973, p. 817
9. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași S. Ic, 20, 1974, p. 207
10. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V, Bull. I·P.I., S. IIc, 21, 1975, p. 71
11. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., Bul. I.P.I., S. IIc, 24, 1978, p. 95.
12. ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M., Bull. I.P.I., S. IIc, 25, 1979, p. 87.
13. NĂSTASE, V., ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., RUSAN, M. și DRAGOMIR, B., Rev. Medico-Chirurgicală, Iași, 81, 1977, p. 463
14. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. Ic, 15, 1969, p. 67
15. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. Ic, 16, 1970, p. 87
16. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. Șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iași, S. Ic, 20, 1974, p. 199
17. MOHR E. și GEIS, T., Ber. dtsch. Chem. Ges., 41, 1908, p. 798
18. CARTER, H. E., ,,Organic Reactions'', 3, New-York, 1959, p. 198—239
19. LEPLAWY, M. T., JONES D. S., KENNER, G. W. și SCHEPPARDT, R. C., Tetrahedron, 1960, p. 39.
20. AVRAM M. și MATEESCU C. D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966.
21. MUREȘAN V. și SIMIONOVICI M., Standardizarea biologică a medicamentelor, Ed. medicală, București, 1955, p. 40—71
22. SHRIVER, L. S. și RUDZIK, A. D., Arch. Int. Pharmacodyn. Therap 169, 1967, p. 211
23. WABER, B. și BAREN, C., Agresologie, 6, 1965, p. 105.
24. QUEVANVILLER, A., și DUPONT, C., Therapie, 14, 1959, p. 534
25. SCHMIDT, H., Therapie, 22, 1967, p. 547

Intrat în redacție: 12. IV. 1980.

* * *

recenzie

R. W., YOST, L. S., ETTRE, R. D. CONLON: Practical Liquid Chromatography. An Introduction. **Cromatografia de lichide practică. Introducere.** Ed. Perkin-Elmer, Norwalk, 1980, 255 pag.

Cromatografia de lichide este o formă a cromatografiei, tehnica analitică de cea mai largă utilizare în zilele noastre. Corespunzător, literatura de specialitate cuprinde în prezent numeroase volume destinate integral sau parțial cromatografiei de lichide sau diverselor sale aplicații, precum și un impresionant volum de articole și comunicări științifice. Întrebarea firească ce apare în față unei noi cărți consacrate acestei teme este legată de ceea ce poate aduce ea nou și util; această carte, nu rezumă cunoștințele în ansamblul lor și, cu atît mai puțin, nu substituie monografiile deja consacrate ci reprezintă o sursă de informații și indicații de lucru și de calcul, pentru cromatografistul practician. Primul dintre cele șase capitole are caracter introductiv fiind consacrat nomenclaturii, definițiilor și unei scurte priviri istorice.

Principiile de bază ale cromatografiei de lichide sînt discutate succint în cele 18 pagini ale capitolului al doilea, creîndu-se astfel condițiile pentru trecerea la următoarele două capitole, considerabil mai dezvoltate.

În capitolul al treilea, consacrat tehnicii cromatografiei de lichide se discută coloanele și umpluturile pentru coloane, modurile de separare (adsorbție, partiție, excluziune dimensională, schimb ionic și tehnici speciale legate de faza mobilă), încheindu-se cu un util ghid pentru dezvoltarea unei metode cromatografice. Următorul capitol, al patrulea, prezintă echipamentul utilizat în cromatografia de lichide: pompe, dispozitive de introducere a probelor, coloane, detectoare. Utilizarea cromatografiei de lichide pentru analize calitative se prezintă, pe scurt, în capitolul al cincilea. Se discută utilizarea datelor de retenție, tehnica adăugării compusului presupus a se afla în proba analizată, tehnicile de identificare în eluent și, în încheiere, se fac recomandări utile pentru evitarea unor erori mai frecvent întîlnite.

Ultimul capitol este consacrat metodelor cantitative de analiză și în legătură cu acestea se discută înălțimile vîrfurilor și ariile cuprinse sub ele pentru ca apoi să se treacă la interpretarea cantitativă a cromatogramelor. În încheierea capitolului se dau succinte indicații pentru prelucrarea statistică a rezultatelor.

În anexă se prezintă indicații utile pentru executarea practică a racordurilor la coloane și fitinguri.

Prin conținutul ei, cartea este un util ghid de lucru, care ar putea să se afle pe masa de laborator spre folosul oricărui practician, fiind totuși o carte ,,de firmă'' în care se prezintă, în exclusivitate sau cu mult prea accentuată prioritate, produsele proprii. Utilizînd bibliografia de la sfîrșitul volumului, precum și trimiterile din text (mult mai numeroase), cititorul interesat poate să-și completeze volumul informației astfel ca să poată soluționa toate problemele puse de practica de laborator.

G. IVAN

MIHAI CHIRCA
MONICA CĂLDĂRARU
NICULAE I. IONESCU
EUFROSINA MEROIU
JUSTIN HERȘCOVICI

Cinetica reacției de metilare catalitică a fenolului

C.Z. 547.563.1

Viteza reacției de metilare a fenolului pe γ-alumină a fost descrisă printr-o ecuație de ordinul întîi în raport cu conversia fenolului. S-a stabilit dependența dintre volumul de catalizator, debitul de alimentare cu fenol și conversia fenolului. Energia de activare aparentă a reacției s-a determinat ca fiind de 18,4 kcal/mol.

The reaction rate of phenol methylation on δ-alumina is described by a first-order equation in respect to phenol conversion. The correlation between the catalyst volume, the feed rate of phenol and its conversion was established. The apparent activation energy was determined as 18.4 kcal/mol.

Скорость реакции метилирования фенола на δ-окиси алюминия была описана с помощью уравнения первого порядка по степени превращения фенола. Была определена зависимость степени превращения фенола от объема катализатора и от скорости подачи фенола. Кажущаяся энергия активации реакции равнялась 18,4 ккал/моль.

Alchilarea catalitică a fenolului este o problemă care prezintă un interes deosebit. În ultimii ani s-a studiat alchilarea fenolului cu α-olefine pe aluminosilicat [1], cu *n*-butene pe γ-alumină [2], cu metanol pe oxizi sau fosfați metalici [3, 4]. Studiile privind cinetica reacțiilor de alchilare catalitică a fenolului sînt cu toate acestea puține [1]. În lucrarea de față autorii și-au propus o primă abordare a cineticii reacției de metilare catalitică a fenolului pe γ-alumină.

Partea experimentală

Reacția de alchilare în fază de vapori a fenolului cu metanol pe γ-alumină a fost studiată pe o instalație în regim dinamic, într-un reactor integral, la presiune atmosferică.

Dimensionarea reactorului a fost făcută pentru a permite obținerea unei curgeri tip piston în stratul catalitic, astfel încît efectele de difuzie axială și radială a reactanților să fie anulate. Reactorul de sticlă a avut astfel lungimea de 90 mm, diametrul exterior de 14 mm, iar cel interior de 6 mm, datorat tecii coaxiale a termocuplului de măsurare a temperaturii în stratul catalitic.

Încălzirea reactorului s-a realizat prin intermediul unei băi de săruri topite, termostatate cu o precizie de $\pm$ 1°C cu un regulator proporțional comandat de un termocuplu cromel—alumel.

Soluția de fenol în metanol în raport molar metanol : fenol = 1,5 : 1, dozată cu ajutorul unei micropompe tip Unipam 335A, a fost introdusă împreună cu gazul inert diluant (raport debit gaz inert / debit soluție = 200/l) într-un evaporator format dintr-o coloană tip Vigreux termostatată la 190 $\pm$ 1°C. Introducerea reactanților în fază de vapori, după preîncălzirea într-o spirală ce înconjură reactorul, s-a făcut pe la partea inferioară a acestuia.

Chim. MIHAI CHIRCA, chim. MONICA CĂLDĂRARU, dr. chim. NICULAE I. IONESCU, ing. EUFROSINA MEROIU, ing. JUSTIN HERȘCOVICI, ICECHIM-București. Centrul de chimie fizică.

Produsele au fost condensate într-un refrigerent răcit cu apă la circa 15°C, colectîndu-se patru probe pe o durată de o oră fiecare. Atît produsele condensabile, cît și cele ce rămîn în fază de vapori au fost analizate gaz-cromatografic cu ajutorul unui cromatograf de gaze model Pye Unicam 104, prevăzut cu detector de conductibilitate termică. S-a folosit o coloană de sticlă de 1,5 m, ∅ 4 mm, cu umplutură de 20% ulei siliconic E-301 pe Chromosorb W 60—80 mesh. Gazul purtător a fost hidrogen, cu un debit de 60 ml/min. Temperatura coloanei a fost de 130°C pentru analiza lichidelor și 50°C pentru analiza gazelor.

Deoarece în produsele necondensate s-a detectat numai prezența metanolului și a eterului dimetilic, analiza lor nu a fost necesară pentru stabilirea conversiei fenolului, care a fost calculată cu ajutorul relației:

$$x = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 \cdot c_0} \qquad (1)$$

în care:

x este conversia fenolului (fracție molară);
V_0, V — volumul soluției introduse, respectiv colectate, timp de o oră, ml;
c_0, c — concentrația fenolului în soluția inițială, respectiv în condens, g/ml.

Din valorile concentrației fenolului în condens, c, determinate gaz-cromatografic, valorile anormale au fost eliminate prin testul Q [5].

Rezultate și discuții

Pentru ca determinările să fie efectuate în domeniul cinetic s-a verificat dacă condițiile experimentale alese nu se situează în domeniul difuziei interne sau externe [6]. Stabilirea constanței conversiei fenolului la micșorarea granulației catalizatorului și, pe de altă parte, constanța conversiei fenolului la diferite

debite de alimentare, menținînd constant timpul de contact, au arătat că în domeniul studiat viteza de reacție determinată nu este influențată de efectele transferului intra- și extragranular.

Pentru stabilirea ecuației de viteză aparente s-au determinat conversiile fenolului la diferite valori ale timpului de contact, respectiv raportul V_c/Q_f, în care V_c este volumul catalizatorului (1) și Q_f este debitul de alimentare cu fenol (mol/s). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONVERSIEI FENOLULUI ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE CONTACT

Temperatura de reacție 300°C; volum catalizator 11 cm³; granulație 1,00—1,25 mm

Proba	1	2	3	4	5
Debitul de alimentare cu fenol, Q_f, $(mol \cdot s^{-1}) \times 10^5$	5,10	4,10	3,40	2,90	2,75
Valoarea raportului V_c/Q_f $(1 \cdot mol^{-1} \cdot s)$	216	268	323	379	400
Conversia fenolului, x, (fracție molară)	0,54	0,60	0,62	0,64	0,66

Cu datele obținute au fost verificate ecuațiile de viteză cele mai probabile pentru reacțiile care au loc în sistem gaz-solid [7].

Ecuația de viteză:

$$v = k \left(\frac{1 - x}{1 + x} \right) \frac{p}{R \cdot T} \tag{2}$$

în care:

v este viteza de reacție;

k — constanta de viteză;

p — presiunea de lucru, iar celelalte notații au semnificațiile obișnuite,

înlocuită în ecuația fundamentală de viteză pentru un sistem dinamic în fază staționară:

$$\frac{V_c}{Q_f} = c_0 \int_0^x \frac{dx}{v} \tag{3}$$

duce la relația:

$$\frac{V_c}{Q_f} = \frac{1}{k \cdot \frac{p}{R \cdot T}} \int_0^x \frac{dx}{(1 - x)/(1 + x)} = \frac{1}{k \cdot \frac{p}{R \cdot T}} \left(2 \ln \frac{1}{1 - x} - x \right) \tag{4}$$

Valabilitatea ecuației de viteză alese (2) este dovedită de dependența liniară dintre variabila independentă (V_c/Q_f) și cea dependentă $\left(2 \ln \frac{1}{1-x} - x \right)$ din ecuația (4).

Constanta de viteză aparentă k calculată din ecuația (4) are valoarea medie de 0,19 s^{-1}; înlocuirea și a celorlalte constante (p, R, T) în ecuația (4) conduce la relația:

$$\frac{V_c}{Q_f} = 2473 \left(2 \ln \frac{1}{1 - x} - x \right) \tag{5}$$

ce exprimă dependența dintre volumul de catalizator, debitul de alimentare și conversia fenolului.

Determinarea energiei aparente de activare s-a făcut prin stabilirea constantelor de viteză aparente la diferite temperaturi, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTELE DE VITEZĂ APARENTE LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, T, K	548	573	598	623
Raport V_c/Q_f, $(1 \cdot mol^{-1} \cdot s)$	314	304	216	216
Conversie fenol, x, (fracție molară)	0,38	0,60	0,66	0,84
Constanta aparentă de viteză, k, s^{-1}	0,08	0,19	0,34	0,67

Cu valorile constantelor de viteză astfel determinate s-a calculat ecuația dreptei corespunzătoare formei liniarizate a ecuației Arrhenius:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{6}$$

respectiv:

$$\ln k = 14{,}37 - 9\,247{,}45 \frac{1}{T} \tag{7}$$

Energia de activare a reacției de alchilare catalitică a fenolului cu metanol pe γ-alumină este astfel de 18,4 kcal/mol.

Concluzii

În concluzie, în urma experimentărilor, au fost posibile determinarea ecuației de viteză aparente în raport cu conversia fenolului și a energiei aparente de activare pentru reacția de metilare catalitică a fenolului pe γ-alumină.

Bibliografie

1. VOLOȘIN, N. L., ROCOS, I. D. și SCLIAR, V. T., Ukr. Him. J., **40**, nr. 12, 1974, p. 1298
2. MUȘA, M., FRUNZĂ, L., MEROIU, E. și HERȘCOVICI J., Comunicare la a 5-a Conferință Republicană de Chimie fizică generală și aplicată, București, 1—4 sept., 1976
3. KOTANIGAWA, T., YAMAMOTO, M., SHIMOKAWA, K. și YOSHIDA, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 7, 1971, p. 1961
4. NOZAKI, F. și KIMURA, I., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, nr. 3, 1977, p. 614
5. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. tehnică, București, 1971
6. LEVENSPIEL, O., „Chemical Reaction Engineering", Wiley, New York, 1972
7. SZABO, Z. G. și KALLO, D., „Contact Catalysis", Akademiai Kiado, Budapest, 1976

Intrat în redacție: 10. IV. 1980

MIHAIL STRĂJESCU
MARIA VOLOȘNIC
SEVER JELERIU
FLORIN MĂRGINEANU
VIORICA COSMA
ROZALIA OLOSU
RADU GABRUȘ

Aplicarea procedeului Hopewell la clorura de magneziu

C.Z. 661.41

Un procedeu Hopewell în care, în locul clorurii de sodiu, se utilizează clorura de magneziu, ar fi putut să ducă la obținerea clorului atît prin reacția principală, cît și prin cea de descompunere a clorurii de nitrozil pe α-alumină. În realitate are loc doar o reacție de dublu schimb, fără disproporționarea acidului azotic și se obține numai acid clorhidric.

A Hopewell proceess where magnesium chloride is used instead of sodium chloride might produce chlorine by the main reaction and by the decomposition of nitrosyl chloride on α-alumina as well. In fact, a double exchange reaction takes place, without the disproportionation of nitric acid and only hydrochloric acid is obtained.

Способ Хопвеля, в котором взамен хлористого натрия применяется хлористый магний, мог бы привести к получению хлора как подредством главной реакции, так и реакцией разложения хлористого нитрозила на окиси алюминия. В действительности же происходит лишь одна реакция двойного обмена, без диспропорционирования азотной кислоты и получается только хлористый водород.

Acidul azotic reacționează cu clorurile metalelor alcaline, disproporționîndu-se, în conformitate cu reacția de mai jos:

$$3MCl + 4HNO_3 \rightleftarrows 3MNO_3 + NOCl + 2H_2O$$

Această reacție face parte din procedeul Hopewell de obținere a clorului din clorură de sodiu. În continuare, clorura de nitrozil rezultată este oxidată la clor elementar, cu ajutorul oxigenului, pe catalizator de α-alumină, la 300–400°C [1–4].

$$2NOCl + O_2 \xrightarrow[300-400°C]{\alpha - Al_2O_3} 2NO_2 + Cl_2$$

În cele ce urmează sînt descrise încercările de aplicare ale acestui procedeu utilizînd $MgCl_2.6H_2O$ în loc de NaCl. Clorura de magneziu, de diverse proveniențe, este o sursă potențială de oxid de magneziu. Cantități de ordinul sutelor de mii de tone de clorură de magneziu, care trebuie prelucrate la oxid de magneziu și clor, ar putea să rezulte dintr-un proces tehnologic de fabricare a sodei calcinate prin procedeul amoniacal, în care, regenerarea amoniacului, din clorura de amoniu existentă în leșia de filtru să se facă cu oxid de magneziu activ și nu cu lapte de var, ca în procedeul clasic.

Dr. ing. MIHAIL STRĂJESCU, chim. MARIA VOLOȘNIC, ing. SEVER JELERIU, dr.chim. FLORIN MĂRGINEANU, chim VIORICA COSMA, chim. ROZALIA OLOSU, chim. RADU GABRUȘ, Institutul de chimie, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Încercările de laborator au fost realizate într-o serie de instalații similare, compuse în esență, dintr-un reactor din sticlă, opțional un reactor cu alumină care putea fi încălzit și o serie de vase de captare ale produselor gazoase ale reacției. În primul reactor se introducea clorura de magneziu hexahidrat și acidul azotic. Prin amestecul de reacție se barbota aer pentru antrenarea produselor gazoase ale reacției (NOCl, Cl_2 și probabil HCl și NO_2). Clorura de nitrozil urma să fie transformată în Cl_2 și NO_2, pe α-alumină. Cl^- și NO_2 au fost captați în soluție de NaOH, iar Cl_2 în soluție de KI.

Cantitatea exactă de $MgCl_2.6H_2O$ introdusă sub formă solidă în reactor, a fost stabilită analitic prin titrare cu soluție de complexon III 2M. Concentrația acidului azotic ($d = 1{,}40$) utilizat a fost verificată prin titrare cu soluție de NaOH 0,2N, în prezență de roșu de metil.

Conținutul vaselor de captare cu NaOH a fost trecut în balon cotat de 1 000 ml. Din acesta s-au luat probe de 5 ml care s-au neutralizat cu H_2SO_4 0,1N și s-au titrat cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1N, în prezență de 1 ml soluție de $K_2Cr_2O_7$ 5%, pînă la apariția culorii roșu-cărămiziu, determinîndu-se astfel cantitatea de HCl degajată din reacție.

Pe alte probe de 5 ml a fost determinată cantitatea de NaOH neconsumată, prin titrare cu H_2SO_4 0,2N, în prezență de fenolftaleină.

Din cantitatea totală de NaOH existentă în vasele de captare s-a scăzut suma NaOH consumat pentru neutralizarea HCl și NaOH neconsumat, aflîndu-se cantitatea de NaOH necesară pentru neutralizarea HNO_3 provenit din produsele de reacție.

Determinarea NO_2 s-a făcut pe probe de 25 cm^3 din balonul cotat de 1000 cm^3, la care s-au adăugat cîte 25 cm^3 soluție $KMnO_4$ 0,1N, 15 ml H_2SO_4 4N și 1 g KI după care proba s-a lăsat 15 minute în repaus. Operația s-a efectuat într-un flacon pentru determinarea cifrei de iod. Iodul degajat a fost titrat cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1N, în prezență de amidon.

Conținutul vaselor de captare cu KI a fost titrat cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1N, în prezență de amidon, stabilindu-se asfel cantitatea de Cl_2 provenită din produsele de reacție (viraj de la albastru la incolor). În continuare s-au adăugat două picături de roșu de metil. În cazul apariției culorii roșu-cărămiziu, s-a făcut o titrare cu soluție de NaOH 0,2N, pînă la virajul culorii în galben, stabilindu-se astfel conținutul de acid din aceste vase spălătoare. Deoarece reacția a fost negativă în privința Cl^- a reieșit că aciditatea din vasele de captare cu KI, este dată de HNO_3.

Conținutul reactorului a fost adus la balon cotat de 1 000 cm^3. Pe probe de 10 cm^3 a fost determinat Cl^- cu soluție de $AgNO_3$ 0,1N, Mg^{2+} cu soluție de complexon III 0,2M și aciditatea cu soluție de NaOH 0,1N. În acest fel au fost stabilite cantitățile de $MgCl_2.6H_2O$ nereacționată respectiv de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ formată.

Determinarea naturii produselor de reacție, în absența catalizatorului de alumină și a influenței temperaturii din reactor asupra acestora a fost efectuată în instalația din figura 1. Reactorul *1* este o eprubetă din sticlă ($\varnothing = 28$ mm, $H = 250$ mm), închisă cu un dop de cauciuc cu 3 orificii în care sînt introduse vîrful biuretei de picurare *2* a acidului azotic, tubul de sticlă *3* implîntat în $MgCl_2.6H_2O$ de la baza reactorului prin care se face barbotarea aerului și respectiv, tubul de evacuare *4* a produselor de reacție. Reactorul este introdus într-un ultratermostat *6*.

Gazele rezultate sînt conduse în vasele de captare *7*, care conțin cîte 50 ml NaOH 0,1N, apoi în vasele de captare *8*, avînd 5 g KI/100 ml H_2O fiecare, apoi în vasul *9* spărgător de ceață cu apă, încălzit într-o baie de apă *10* și în final, în vasul de siguranță *11* cu apă, racordat la o trompă de vid care asigură circulația gazelor prin instalație.

În reactor se introduc 10 g $MgCl_2.6H_2O$ peste care se picură, din biuretă, 25 ml HNO_3. În prealabil, termostatul reactorului și baia de apă a spărgătorului de ceață se încălzesc la temperaturile de regim. Durata adaosului HNO_3 este de 3 min, iar a întregii experiențe este de 90 min.

După terminarea experienței, la temperatura camerei, în reactor cristalizează $Mg(NO_3)_2.6H_2O$. Cristalele au fost separate prin filtrare după care s-a procedat la analiza chimică a ambelor faze, în privința Mg^{2+}, Cl^- și H^+. Au fost supuse analizelor chimice și conținuturile vaselor de captare după modul descris anterior.

Încercările de stabilire a influenței catalizatorului de α-Al_2O_3 asupra randamentului în Cl_2 au fost efectuate în instalația reprezentată schematic în figura 2. Comparativ cu instalația din figura 1, s-a renunțat la termostatul reactorului, lucrîndu-se la temperatura camerei, iar gazele din reactor au fost trecute, mai întîi, prin catalizatorul de α-Al_2O_3 (5 g), depus într-un vas de cuarț, introdus la rîndul său într-un cuptor creuzet cu temperatura programată. După ieșirea din vasul cu catalizator, gazele au fost trecute prin același sistem de absorbție ca în figura 1.

Dependența randamentului de transformare a $MgCl_2.6H_2O$ de timpul de reacție a fost studiată în instalația reprezentată în figura 2, păstrînd constante cantitățile de $MgCl_2.6H_2O$, NHO_3 și de catalizator și temperatura din reactor.

Influența temperaturii catalizatorului de α-Al_2O_3 asupra randamentului în Cl_2 a fost stabilită prin experimentări în instalația din figura 2. Intervalul de temperatură studiat a fost cuprins între 300—500°C. Ceilalți parametri (cantitățile de $MgCl_2.6H_2O$, HNO_3 și de catalizator și timpul de 120 minute) au fost menținuți constanți. Catalizatorul a fost schimbat la fiecare determinare.

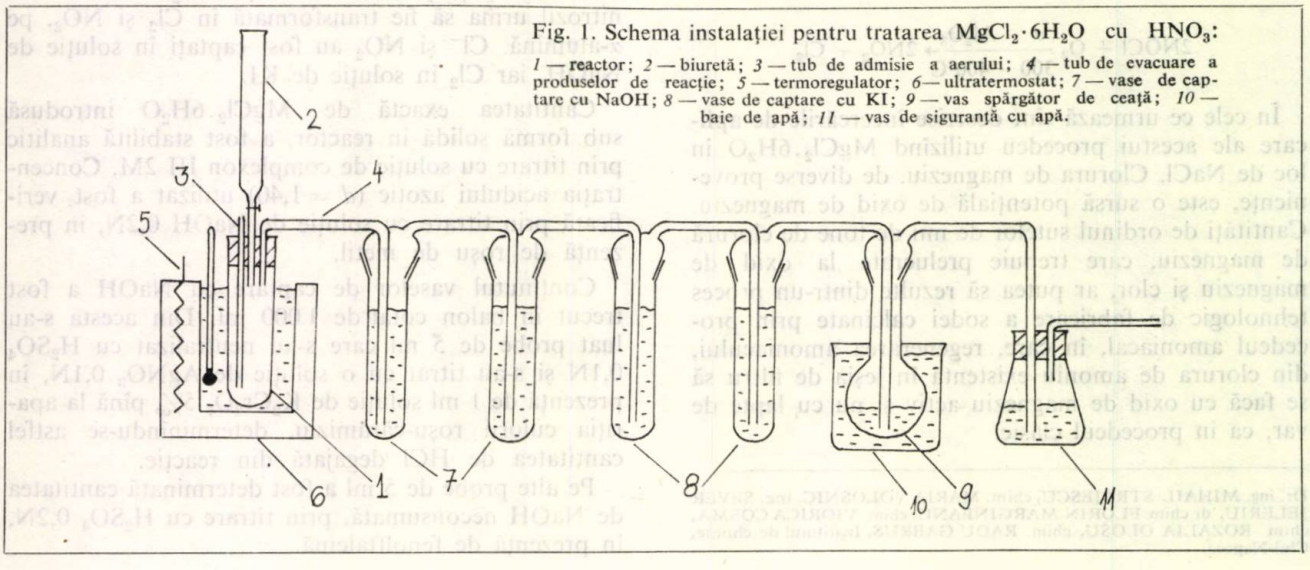


Fig. 1. Schema instalației pentru tratarea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cu HNO_3:
1 — reactor; *2* — biuretă; *3* — tub de admisie a aerului; *4* — tub de evacuare a produselor de reacție; *5* — termoregulator; *6* — ultratermostat; *7* — vase de captare cu NaOH; *8* — vase de captare cu KI; *9* — vas spărgător de ceață; *10* — baie de apă; *11* — vas de siguranță cu apă.

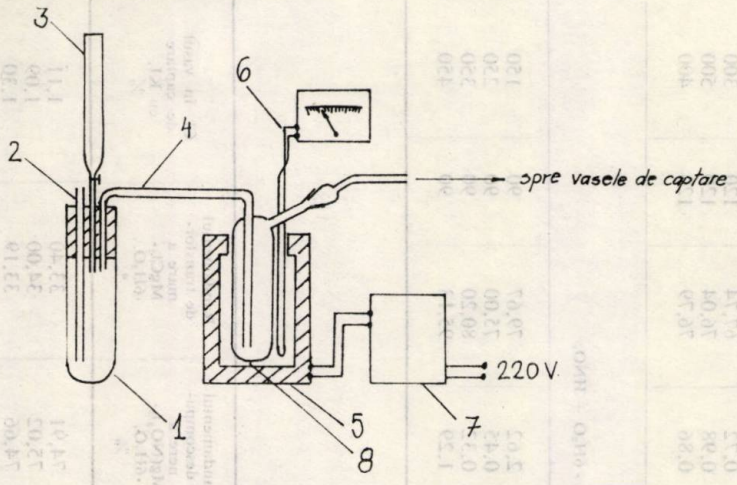


Fig. 2. Schema instalației pentru determinarea influenței catalizatorului de Al_2O_3, în reacția $MgCl_2 \cdot 6H_2O + HNO_3$:

1 — reactor; *2* — tub de admisie a aerului; *3* — biuretă; *4* — tub de evacuare a produselor de reacție gazoase; *5* — cuptor creuzet; *6* — termocuplu cu indicator de temperatură; *7* — autotransformator; *8* — reactor din cuarț cu catalizator.

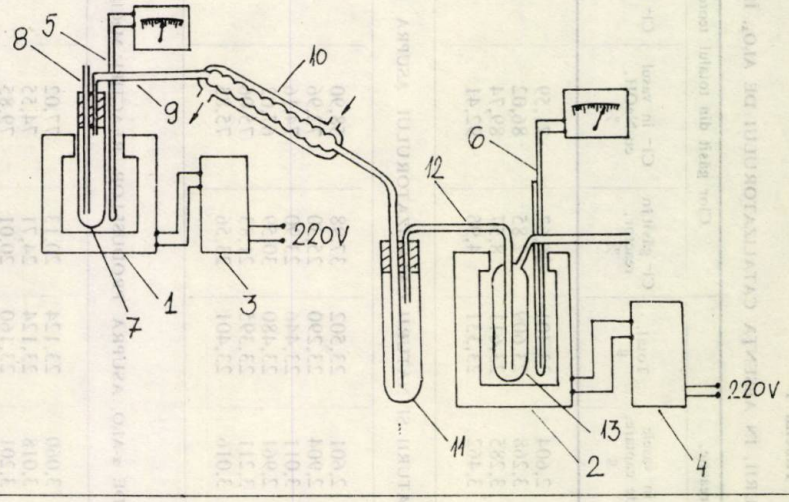


Fig. 3. Schema instalației pentru tratarea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cu vapori nitroși:

1,2 — cuptor creuzet; *3,4* — autotransformator; *5,6* — termocuplu cu indicator de temperatură; *7* — generator de vapori nitroși; *8* — tub de admisie a aerului; *9* — tub de evacuare a vaporilor nitroși; *10* — refrigerent cu apă; *11* — reactor cu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; *12* — tub de evacuare a produselor de reacție gazoasă; *13* — reactor din cuarț cu catalizator.

Studiul modificării catalizatorului în funcție de numărul de cicluri de utilizare și de natura acestuia a fost efectuată tot în instalația reprezentată în figura 2 executîndu-se experiențe consecutive, folosind același catalizator pentru întreaga serie de determinări. S-a lucrat în intervalul de temperaturi 150—400°C. În unele încercări, drept catalizator a fost folosit α-Al_2O_3 iar în altele, β-Al_2O_3.

De asemenea a fost studiat efectul oxizilor de azot asupra descompunerii $MgCl_2.6H_2O$ în fază solidă. Oxizii de azot au fost obținuți prin descompunerea $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, într-o eprubetă de cuarț, la 475°C, timp de 10 min., după care aceștia au fost antrenați în reactorul cu $MgCl_2.6H_2O$. Produsele de reacție au fost trecute peste catalizatorul de α-Al_2O_3, încălzit la 400°C și apoi în vasele de captare. Durata totală a unei încercări a fost de 50 min. La 10 minute după atingerea temperaturii de 475°C, în vasul de disociere a $Mg(NO_3)_3.6H_2O$ nu s-au mai observat vapori nitroși.

Schema instalației este redată în figura 3.

Rezultate și discuții

Rezultatele încercărilor de determinare a produselor de reacție în absența catalizatorului de alumină și a influenței temperaturii din reactor asupra acestora sînt date în tabelul 1A și figura 4.

Faptul că în soluția obținută prin dizolvarea cristalelor din reactor nu a fost găsit Cl^- denotă că substanța cristalizată este $Mg(NO_3)_2.6H_2O$. Din acest motiv, cît și din analiza datelor experimentale referitoare la compozițiile soluțiilor din vasele de captare, la finele reacției, rezultă că, practic, reacția dintre $MgCl_2.6H_2O$ și HNO_3, în condițiile date, este o reacție de dublu schimb.

$$MgCl_2.6H_2O + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2.6H_2O + 2HCl$$

Aceasta deoarece gradul de conversie a $MgCl_2.6H_2O$ în HCl este de 98% iar în Cl_2, de numai 2%.

Cantitatea de Cl_2 formată nu depinde, practic, de temperatură, în intervalul studiat. Creșterea temperaturii mărește randamentul de transformare a $MgCl_2.6H_2O$ în HCl; la 75°C, reacția este completă.

Cele 1—5% HNO_3, găsite în vasele de captare cu NaOH, provin, probabil, prin antrenare din reactor și nu dintr-o eventuală formare de clorură de nitrozil. În plus, în vasele de captare nu a fost găsit NO_2.

Datele experimentale referitoare la influența catalizatorului de α-Al_2O_3, timpului de reacție, temperaturii, numărului de cicluri de utilizare a catalizatorului și naturii acestuia sînt prezentate în tabelele 1B și 1C și în figurile 4 și 5. Din acestea se observă că randamentul de transformare crește rapid în intervalul de timp cuprins între 60 și 90 de min și lent, după acest interval. Cu alte cuvinte, completarea reacției se atinge la timpi de reacție mari, la temperatura camerei. Cantitatea de clor molecular

Tabelul 1

A. NATURA PRODUSELOR DE REACȚIE ȘI INFLUENȚA TEMPERATURII, ÎN ABSENȚA CATALIZATORULUI DE Al_2O_3, ÎN REACȚIA $MgCl_2 \cdot 6H_2O + HNO_3$

	Nr. determinării	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ inițială, g	Cl^- în $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ inițială, g	HNO_3 adăugat, g	HNO_3 găsit după reacție, în reactor ca HNO_3, g	HNO_3 găsit după reacție, în reactor ca NO_3 din $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ g	HNO_3 găsit după reacție, în vasele de captare, g	HNO_3 găsit după reacție, Total, g	Clor găsit din totalul teoretic, Cl^- găsit în reactor, %	Cl^- în vasul cu NaOH, %	Cl^- în vasul cu KI, %	Randamentul de transformare a $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %	Timp, minute	Temperatura, A-în reactor, B, C-catalizator, °C
A	1	10,7663	3,7541	23,425	15,882	4,915	2,604	23,401	26,67	71,59	1,72	73,33	90	20
	2	11,1150	3,8757	23,425	14,341	6,000	3,268	23,609	12,85	86,02	1,11	87,13	90	31
	3	11,1815	3,8995	23,425	13,990	6,336	3,285	23,611	8,57	89,74	1,66	91,40	90	42
	4	9,6805	3,3585	23,42	14,098	5,771	3,462	23,331	4,96	92,41	2,62	95,03	90	51,5
B. INFLUENȚA CATALIZATORULUI DE α-Al_2O_3, TIMPULUI DE REACȚIE, TEMPERATURII ȘI NATURII CATALIZATORULUI ASUPRA PRODUSELOR REACȚIEI $MgCl_2 \cdot 6H_2O + HNO_3$														
B	5	9,8411	3,4315	23,425	17,282	3,619	2,601	23,502	37,98	58,90	0,46	59,36	60	400
	6	8,6605	3,0198	23,425	16,410	3,979	2,904	23,290	25,30	72,96	1,11	74,07	90	400
	7	10,0038	3,4881	23,425	15,774	4,681	3,011	23,446	23,90	74,16	1,25	75,49	120	400
	8	10,4918	3,6587	23,425	16,114	4,405	2,961	23,480	30,59	67,02	0,72	67,74	120	300
	9	10,2475	3,5732	23,425	15,409	4,772	3,211	23,395	21,83	75,06	0,98	76,04	120	500
	*10	9,5158	3,3181	23,425	15,856	4,529	3,016	23,401	23,56	75,83	0,86	76,79	120	400
C. INFLUENȚA RECIRCULĂRII CATALIZATORULUI DE α-Al_2O_3 ASUPRA PRODUSELOR REACȚIEI $MgCl_2 \cdot 6H_2O + HNO_3$														
C	11	10,1242	3,5307	23,425	15,070	4,994	3,060	23,124	20,13	77,02	2,62	79,67	90	150
	12	10,3073	3,5946	23,425	15,193	4,784	3,018	23,124	24,71	74,55	0,45	75,00	90	250
	13	11,7915	4,1122	23,425	14,100	5,859	3,201	23,160	20,01	79,85	0,32	80,20	90	350
	14	10,7749	3,7577	23,425	11,931	7,385	3,144	23,460	4,72	93,85	1,29	95,13	90	450

* Catalizator β-Al_2O_3 în loc de α-Al_2O_3

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE ASUPRA REACȚIEI DINTRE VAPORII NITROȘI ȘI $MgCl_2\ 6H_2O$

Nr. determinării	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, g	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, g	Masa catalizatorului, g	Temperatura catalizatorului, °C	Temperatura de descompunere a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, °C	Durata încălzirii la 475°C, min	Durata totală a reacției, min	Randamentul de descompunere a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, %	Randamentul de transformare a $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %	Cl_2 în vasul de captare cu KI, %
1	8,0728	4,7690	5	400	475	10	53	74,91	33,40	1,11
2	8,8513	5,1605	5	400	475	11	53	75,02	34,00	1,09
3	8,1791	5,1494	5	400	475	10	50	74,66	33,19	1,30

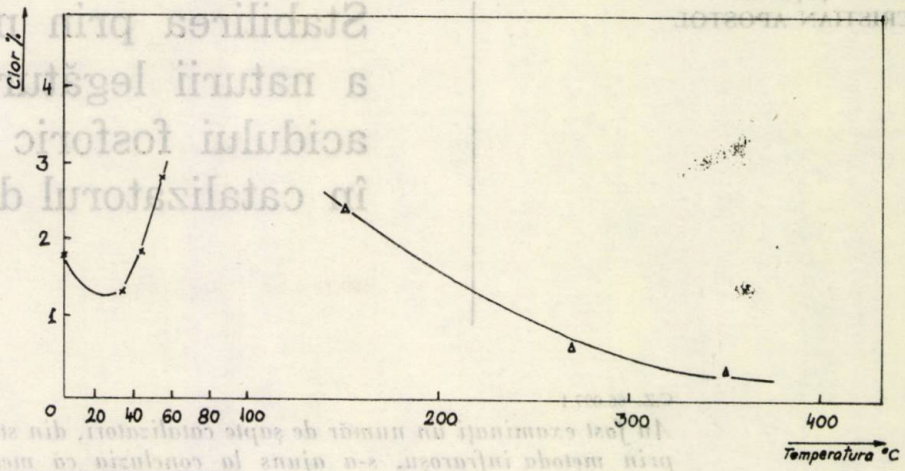


Fig. 4. Dependența randamentului în Cl_2 de temperatura din reactorul cu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, în absența catalizatorului de α-Al_2O_3 (xxx) și de temperatura catalizatorului de α-Al_2O_3, în prezența acestuia ($\triangle\triangle\triangle$).

formată, nu este influențată de timp decît într-o măsură foarte mică.

α-Al_2O_3 nu provoacă convertirea HCl în Cl_2, în condițiile experimentale date, iar cantitatea de Cl_2 nu crește semnificativ cu timpul de reacție, întrucît din reacție, practic, nu rezultă NOCl convertibil pe catalizator, în NO_2 și Cl_2.

De asemenea cantitatea de Cl_2 formată nu depinde de temperatura catalizatorului, confirmînd faptul că în reactor nu se formează NOCl prin disproporționarea HNO_3 și că între acesta și $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ are loc numai o reacție de dublu schimb.

Comparativ cu cazurile în care catalizatorul era schimbat la fiecare experiență, folosirea acestuia în cicluri consecutive nu duce la o modificare a efectului catalitic în privința obținerii clorului molecular.

Randamentul în Cl_2 nu crește nici în cazul în care în loc de α-Al_2O_3 a fost folosit β-Al_2O_3.

Rezultatele determinărilor în care au fost folosiți oxizi de azot sînt date în tabelul 2.

Se constată că vaporii nitroși descompun într-o proporție mai mică $MgCl_2.6H_2O$ comparativ cu HNO_3. Randamentele în Cl_2 sînt la fel de mici (1—2% din randamentul teoretic) ca și în cazul utilizării HNO_3.

Concluzii

Prin tratarea $MgCl_2.6H_2O$ cu HNO_3 sau cu vapori nitroși, în condițiile descrise, are loc o reacție de dublu schimb din care rezultă HCl și extrem de puțin Cl_2 (1—2% din randamentul teoretic).

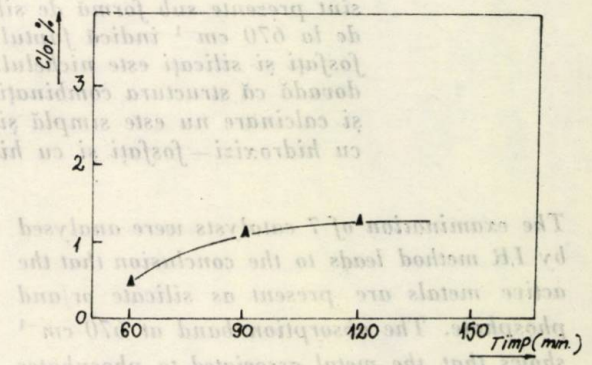


Fig. 5. Variația randamentului în Cl_2 în funcție de timpul de reacție, în prezența catalizatorului de α-Al_2O_3, la 400°C ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$).

Nu are loc o reacție de disproporționare a HNO_3 cu formare de NOCl, care, prin trecere peste catalizator de α-Al_2O_3 la 300—400°C, să ducă la formarea NO_2 și Cl_2, ca în cazul reacției, în care în loc de $MgCl_2.6H_2O$, se utilizează NaCl.

În concluzie, metoda descrisă nu duce, decît într-o măsură mică, la obținerea clorului molecular.

Bibliografie

1. * * * Brevet R. F. Germania, nr. 1098920, 1961
2. * * * Brevet R. D. Germană, nr. 22333, 1961
3. * * * Brevet Italia, nr. 645260, 1962
4. ZARNOWSKI, S., Chem., 3, 1979, p. 51.

Intrat în redacție: 15. XI. 1981

RADU ȚIȚEICA
CRISTIAN APOSTOL

Stabilirea prin metoda IR a naturii legăturilor acidului fosforic în catalizatorul de tip Ni, P/SiO_2

C.Z. 66.097.1

Au fost examinați un număr de șapte catalizatori, din studiul cărora prin metoda infraroșu, s-a ajuns la concluzia că metalele active sînt prezente sub formă de silicat sau/și fosfat. Banda de absorbție de la 670 cm^{-1} indică faptul că metalul care se găsește alături de fosfați și silicați este nichelul. Banda OH^- de la 3580 cm^{-1} este o dovadă că structura combinațiilor ce se formează prin coprecipitare și calcinare nu este simplă și că foarte probabil avem de a face și cu hidroxizi—fosfați și cu hidroxisilicați de nichel.

The examination of 7 catalysts were analysed by I.R method leads to the conclusion that the active metals are present as silicate or/and phosphate. The absorption band at 670 cm^{-1} shows that the metal associated to phosphates and silicates is nickel. The OH^- band at 3580 cm^{-1} is a proof that the structure of the compounds formed by coprecipitation and calcination is not simple, and most likely we have to do both with nickel hydroxy-silicates and hydroxyde-phosphates.

Экзаминировалось семь катализаторов с помощью ИК спектроскопии. При этом пришли к заключению, что активные металлы присутствуют в виде силикатов или/фосфатов. Полоса абсорбции при 670 $см^{-1}$ указывает на то, что металл от присутствующим наряду с фосфатами и силикатами является никель. Полоса OH^- при 3580 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что строение соединений, образующихся соосаждением и прокаливанием не простое и что весьма вероятно также присутствие гидроксифосфатов и гидроксисиликатов никеля.

Catalizatorii studiați au fost preparați prin coprecipitarea continuă, cantitativă a clorurilor elementelor active (Ni, Cu, Mn) cu silicatul de sodiu, în prezența acidului fosforic. Manganul și fosforul se găsesc în cantități mici și au rolul de promotori.

Compoziția chimică a catalizatorilor este următoarea:

Catalizatorul I: 18% Ni, 6% Cu, 2% Cr, 1% Mn, 1%P, 66% SiO_2.
Catalizatorul II: 18% Ni, 8% Cu, 1% Cr, 1% Mn, 1% P, 66% SiO_2.
Catalizatorul III: 18% Ni, 8% Cu, 3% Cr, 1% P, 66% SiO_2.
Catalizatorul IV: 18% Ni, 8% Cu, 1% Cr, 2% Mn, 1% P, 66% SiO_2.

Cei patru catalizatori avînd compoziția chimică menționată se diversifică în funcție de modul de preparare ajungîndu-se la un număr de șapte catalizatori, care au fost studiați în această lucrare și care sînt prezentați în tabelul 1.

Acești catalizatori au o largă utilizare în procese de hidrogenare.

Ing. RADU ȚIȚEICA, Institutul de petrol și gaze-Ploiești.
Ing. CRISTIAN APOSTOL Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

Literatura [2, 3], tratînd influențele condițiilor de preparare ale catalizatorilor de Ni/SiO_2 asupra compoziției lor de fază, stabilește că între Ni și SiO_2 are loc o interacțiune chimică, formîndu-se hidroxisilicatul de nichel. Aceiași autori tratează prin metodele spectroscopiei în IR, posibilitatea punerii în evidență a acestei combinații chimice și arată că spre deosebire de spectrele $SiO_2.nH_2O$ (465, 800, 960, 1090, 1200 cm^{-1}) și oxidul de nichel (460 cm^{-1}), în spectrul catalizatorului, obținut prin coprecipitarea continuă a nichelului pe SiO_2 se observă bandele de la 665 și 1050 cm^{-1}, care pun în evidență combinația chimică nouă ce se formează.

Deoarece în compoziția catalizatorilor de studiat intră și fosforul este de așteptat ca acesta să formeze probabil fosfați ai elementelor active [4].

Cercetarea prin metodele spectroscopiei de absorbție în IR a silicaților și fosfaților a fost tratată în multe lucrări [1, 5—14], unde sînt date frecvențele caracteristice ale acestora și unele atribuiri.

Lucrarea de față, care este doar o introducere în studiul catalizatorilor de acest tip, își propune să pună în evidență unele aspecte ale structurii lor.

Unii autori [1] indică prepararea probelor de fosfați în nujol, deoarece acestea dau spectre mai puțin

Tabelul 1

FRECVENȚELE CARACTERISTICE ȘI ATRIBUIRILE UNOR BANDE ALE CATALIZATORILOR ȘI MODELELOR

Proba	δ Si—O	δ Si—O	δ Ni—O	ν (cm⁻¹) δ P—O		ν₃ P—O	ν Si—O	ν₃ P—O	ν OH⁻	
I	—	—	—	580	670	1050	—	1150	—	
II calcinat	415	—	480	—	670	1050	1090	1160	3580	
II′ redus	420	—	480	—	670	1050	1090	1160	3580	
III calcinat	420	—	480	—	670	1040	1060	1160	3580	
IV calcinat	420	—	480	—	670	1050	1090	1155	3580	
IV′ redus	420	—	480	—	670	1050	1080	1155	3580	
$Ni_3(PO_4)_2$	—	—	—	580	670	1080	—	1150	3580	
$Cu_3(PO_4)_2$	—	—	—	575	—	1050—1210*	—	—	—	
$Mn_3(PO_4)_2$	—	—	—	585	—	1020	—	1140	—	
$SiO_2 \cdot nH_2O$	420	470	—	—	—	—	1090	—	—	800
NiO	—	—	480	—	—	—	—	—	—	

* O serie de bande.

clare prin alte tehnici. În aceeași măsură, oxizii unor metale dau spectre de absorbție în IR mult mai bine conturate prin tehnica utilizării pastilelor în KBr. De aceea, au fost folosite, atunci cînd acest lucru a fost necesar, ambele tehnici de preparare a probelor.

Partea experimentală

Pentru atribuirea bandelor de absorbție în IR ale catalizatorilor studiați, au fost utilizate, pe lîngă datele de literatură, spectrele obținute pe modelele preparate astfel:

— oxidul de nichel s-a obținut prin calcinarea în aer la 500°C, timp de 4 ore a azotatului de nichel;

— oxidul de mangan a fost preparat din azotatul manganos prin încălzire la 300°C timp de 4 ore, urmată de reducerea în curent de hidrogen;

— fosfații terțiari de cupru, nichel și mangan au fost preparați din acid fosforic și clorurile metalelor respective, conform indicațiilor din literatură;

— silicea a fost preparată prin precipitare din silicat de sodiu cu acid sulfuric. Precipitatul a fost spălat și uscat.

Spectrele au fost înregistrate cu un spectrofotometru de absorbție în IR UR 20, Carl Zeiss Jena.

Spectrele fosfaților au fost obținute prin tehnica suspensiei în nujol (0,15 ml nujol și 17 μg probă). În prealabil, fosfații au fost uscați timp de 24 ore în etuvă la 80°C. Spectrele fosfaților obținute prin tehnica preparării în pastile KBr sînt de calitate mai slabă. În schimb cele mai bune spectre ale oxizilor au fost obținute prin tehnica pastilării în KBr.

Spectrele în IR ale catalizatorilor au fost înregistrate prin ambele tehnici.

Rezultate și discuții

Spectrele în IR ale catalizatorilor studiați și ale modelelor obținute prin tehnicile descrise, sînt centralizate în tabelul 1, care cuprind principalele bande de absorbție, utile din punct de vedere analitic.

Banda 415 cm⁻¹ $\delta(SiO_2)$ deși este de intensitate relativ mică, poate fi ușor identificată sub forma unui umăr al bandei intense de la 480 $cm^{-1}\delta$(Ni—O).

Banda 480 cm⁻¹ se atribuie vibrației δ(Ni—O) din oxidul de nichel liber. Această bandă acoperă pe cea de la 470 cm^{-1} datorită vibrației δ(Si—O) de care diferă atît prin formă, cît și prin intensitatea ei mult mai mare. Este probabil ca în catalizatorul conținînd cantități mici de NiO alături de mult silicat, prezența oxidului să fie totuși greu de pus în evidență.

Banda de la 580 cm⁻¹ este atribuită vibrației δ(P—O) din fosfați. Este o bandă medie, ușor observabilă, în spectrele fosfaților puri. Nu a putut fi observată în cazul catalizatorilor în care este prezent oxidul de nichel (II, III, IV), datorită bandei foarte intense și largi de la 480 $cm^{-1}\delta$(Ni—O). Ea apare însă în catalizatorul I în stare de precipitat uscat, în care oxidul de nichel nu s-a putut forma.

Referitor la banda de la 670 cm^{-1} trebuie spus că deși unii autori [4] o atribuie prezenței unui hidroxisilicat de nichel, originea ei este mai puțin sigură. Din studiul spectrelor substanțelor cuprinse în tabelul 1 se poate trage concluzia că această bandă caracterizează prezența nichelului alături de fosfați și silicați.

Acest lucru a fost dovedit prin aceea că intensitatea acestei bande crește la adăugarea în unul din catalizatorii studiați a fosfatului de nichel. Intensificarea bandei nu se observă la adăugarea de fosfat de cupru sau de mangan. Atribuirea bandei este îngreuiată și de faptul că fosfatul de nichel însuși prezintă la această frecvență o bandă slabă. Prin forma și intensitatea ei, această bandă prezintă interes din punct de vedere analitic.

În domeniul 1000—1200 cm^{-1} sînt prezente cel puțin trei bande, care sînt centrate la aproximativ 1050ν (P—O), 1090 ν(Si—O) și 1160 ν(P—O).

Atribuirea bandei de la 1050 cm^{-1} comportă discuții deoarece unii autori [2, 3], susțin că ea se datorează prezenței hidroxisilicatului de nichel, iar alții [5, 6] prezenței fosfatului.

În spectru apare o bandă puternică centrată la 1090 cm^{-1} și care prezintă un umăr la 1050 și altul la 1160 cm^{-1}. Ultimele bande sînt uneori greu de decelat.

Banda de la 3580 cm⁻¹ se atribuie conform literaturii [14] vibrației OH^- din hidroxifosfați și hidroxisilicați.

Concluzii

Din studiul catalizatorilor I—VII prin spectroscopia în IR se poate spune că metalele prezente (nichel, cupru, mangan) sînt prezente sub formă de silicat sau/şi fosfat. De asemenea, a fost identificată prezenţa oxidului de nichel liber.

Banda OH^- de la 3 580 cm^{-1} este o dovadă că structura acestor combinaţii nu este simplă şi că foarte probabil aşa după cum se menţionează şi în literatură [2—4] avem de-a face şi cu hidroxifosfaţi şi cu hidroxisilicaţi.

Bibliografie

1. MILLER, F.A. şi WILKINS, CH. H. Analytical Chemistry, **24**, nr. 8, 1952, p. 1235
2. DZISKE, V.A. şi HOSKOVA, S. P. Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 2, 1972, p. 366
3. DZISKO, V. A. Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 6, 1965, p. 1033
4. ANDRUŞKEVICI, M. M. şi BUEANOV, R. A. Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 5, 1972, p. 850
5. LAZAREV, A. N., Nauka, 3, 1968, p. 101
6. KEPPLER, V. Bull. Soc. Chim., 5, 1968, p. 1774
7. Mc. DONALD, R. S. J. Amer. Chem. Soc. 79, 1957, p. 850
8. BURLEY, G. J., Res. Nat. Bur. Standards, 23, 1958, p. 60
9. HELLER, L. Acto Cryst, 5, 1952. p. 724
10. SIEBERT, H. Zs. Anorg. Allg. Chem., nr. 273, 1953, p. 170
11. BERRY, E. E. J. Anorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 317
12. KÜHL, G. J. Anorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 2127
13. RÎŞKIN, Ea. I. Optika i Spektroskopia, 7, 1959, p. 278
14. NEUGHEBAERT, JEAN-CLAUDE Comptes Rendus, C, 19, nr. 270, 1970. p. 1585
15. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chemie Minerale, Masson et C-ie, 3, Paris, 1957, p. 210
16. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chemie Minerale, Masson et C-ie, 4, 348
17. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chemie Minerale, Masson et C-ie, 8, Paris, 1959, p. 240
18. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chemie Minerale, Masson et C-ie, 10, Paris, 1960, p. 301
19. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chemie Minerale, Masson et C-ie, 17, Paris, 1963, p. 280
20. PASCAL, P. Nouveau Traité de Chemie Minerale, Masson et C-ie, 18, Paris, 1963, p. 305.

Intrat în redacţie 24.VI.1980.

* * *

recenzie

A. S. BANCIU: Din istoria descoperirii elementelor chimice. Ed. Albatros, Bucureşti 1981, 282 pag. 47 referinţe bibliografice (Cota OID 243/G)

Prezentarea acestei laturi a istoriei atît de diversificate a chimiei (făcută de acest pionier al istoriografiei chimiei în limba română) poate fi considerată o explorare ştiinţific bine documentată de-a lungul anilor, în cursul căreia, pe lîngă subiectul ales, se tratează şi toate fenomenele de dezvoltare adiacente, împletindu-le într-un ansamblu unitar bine închegat. Tratarea tematicii enunţate în titlu, în contextul cronologic, social şi ştiinţific interdependent, acordă volumului un caracter de unicat chiar şi în literatura mondială de profil.

Aria documentaţiei investigate „adunată cu multă migală din zeci de cărţi şi sute de articole" dovedeşte încă o dată puterea de cuprindere şi dozare a autorului, care fără falsă modestie recunoaşte în introducere dilema în faţa căreia a fost pus pentru găsirea modului cel mai fericit de grupare a acestui vast material. Cu toate acestea s-a reuşit o grupare şi dezvoltare captivantă care dă ocazie cititorului să-şi aducă aminte cîte ceva din primele lecţii de chimie ba chiar să dobîndească şi cunoştinţe cu totul noi, deloc lipsite de interes.

Multe descrieri prezintă prin cronologia etapelor de descoperire aspecte de conlucrare, de metodologie, de persistenţă — indiferent dacă încununate cu succes sau/şi eşec — demne de luat în considerare şi în activitatea de cercetare în prezent. Interesant, chiar dacă neobişnuit este clasamentul celor ce au descoperit noi elemente în funcţie de numărul acestora. Util şi intuitiv prezentarea — la sfîrşitul cărţii — a cronologiei descoperirii elementelor.

Cartea, care se adresează tuturor chimiştilor, are vădite calităţi didactice şi ar putea servi foarte bine drept îndrumar pentru viitorii lectori pentru mult aşteptatul curs de istoria chimiei şi industriei chimice în facultăţile şi liceele de profil, cunoscînd că asemenea cursuri în alte discipline (medicină, arhitectură) au o tradiţie apreciată.

(D.X.)

ALEXANDRU CECAL
IOANA MOGA

Combinații complexe ale Th^{4+} și UO_2^{2+} cu oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona și 2'-amino-2-hidroxi-3,5-diclor-acetofenonanilul

C.Z. 546.841.4-386.546.791.02-386

Această lucrare se ocupă cu studiul spectrofotometric al formării complecșilor dintre Th^{4+} și UO_2^{2+} cu oxima 2-hidroxi-3,5-diclor-acetofenonei și 2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul, într-un amestec dat de apă – etanol. Utilizînd metoda Job și metoda raporturilor molare, s-a stabilit raportul de combinare metal—ligand organic, pentru complecșii cu Th^{4+} (1:2) și UO_2^{2+} (1:3). De asemenea, s-au determinat constantele de stabilitate pentru fiecare combinație complexă nou obținută, la diferite temperaturi, utilizînd metoda Nagakura. Apoi s-au calculat valorile corespunzătoare ale energiei libere Gibbs, entalpiei și entropiei de formare, iar din aceste date, s-au tras concluzii referitoare la structura combinațiilor complexe respective.

A spectrophotometric study on the formation of the complexes between Th^{4+} and UO_2^{2+} with oxyme 2-hydroxy-3,5-dichloroacetophenone and 2'-amino-2-hydroxy-3,5-dichloroacetophenoneanyl in a given mixture of water-ethanol is presented. Using Job's method and the molar ratio method, it was established that the metal—organic ligand combination ratio for the complexes with Th^{4+} (1:2) and with UO_2^{2+} (1:3). The stability constants for each new complex compound obtained at various temperatures by using Nagakura method were also determined. The corresponding values of Gibbs free energy, formation enthalpy and entropy were calculated and conclusions on the structure of the complex compounds were drawn.

В работе изложено спектрофотометрическое исследование образования комплексов между Th^{4+} и UO_2^{2+} и оксимом 2-гидрокси-3,5-дихлорацетофенона и 2'-амино-2-гидроуси-3,5-дихлорацетофенонанила, в заданной смеси вода-етанол. Применяя способ Джоба и метод молярных соотношений было установлено соотношение соединения металл — органический лиганд для комплексов с Th^{4+} (1:2) и UO_2^{2+} (1:3). Кроме того, были определены константы стабильности для каждого вновь полученного комплексного соединения при различных температурах, с помощью метода Нагакуры. Затем расчитывались соответствующие величины свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования, а из полученных данных сделались выводы о структуре дискутируемых комплексных соединений,

Combinațiile complexe ale Th^{4+} și UO_2^{2+} cu diferiți liganzi, au stat în atenția unui număr însemnat de autori, dat fiind importanța deosebită a toriului și mai ales a uraniului, pentru energetica nucleară. Datele experimentale obținute împreună cu concluziile teoretice desprinse din aceste studii, au fost prezentate sumar într-o serie de monografii [1—6].

Zebroski și colaboratorii [7] au investigat unele combinații complexe ale toriului cu ionii: F^-, Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-} și SO_4^{2-}, care au fost obținute conform reacției generale:

$$Th^{4+} + nX^{m-} = ThX_n^{(4-nm)+}$$

în timp ce Ahrland [8—12] a urmărit reacțiile de complexare ale ionului uranil cu diferiți agenți complexanți, ca: F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, $ClCH_2—COO^-$, $HOCH_2—COO^-$ etc., care au decurs după reacția generală:

$$UO_2^{2+} + nX^- = UO_2X_2^{(2-n)-}$$

Se cunosc o serie de complecși ai Th^{4+} și UO_2^{2+} cu liganzi organici, ca: dialchilditiocarbamați [13], ditiofosfați alcoxizi [14—15], acetați [16—17], citrați [18], EDTA [19], oxinați [20] etc.

Bobtelski și Bar-Gadda [21] au preparat complecși ai toriului ca: ftalați, malonați, succinați și maleați alcalini, iar Day și Stroughton [22] au extras același element sub formă de complecși anorganici și organici, folosind tenoiltrifluoracetona.

Dr. chim. ALEXANDRU CECAL și chim. IOANA MOGA, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

În această lucrare s-a urmărit formarea combinațiilor complexe dintre Th^{4+} și UO_2^{2+} cu liganzii organici: oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei și 2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul într-un amestec dat de apă—etanol. Din datele experimentale obținute s-au tras concluzii referitoare la raportul de combinare metal—ligand și s-au calculat parametrii termodinamici care caracterizează formarea acestor complecși.

Partea experimentală

Cei doi agenți complexanți utilizați pentru formarea combinațiilor complexe cu ionii de Th^{4+} și UO_2^{2+}, s-au preparat astfel [23]:

Compusul 2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanil a fost preparat prin condensarea 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei cu ortofenilendiamina, pe cînd oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei a fost obținută din reacția dintre 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonă cu clorhidratul de hidroxilamină, în prezența carbonatului de sodiu.

Ambii compuși au fost dizolvați în etanol, realizîndu-se soluții de plecare de $1 \cdot 10^{-3}$ M în vederea studiilor spectrofotometrice ulterioare.

De asemenea, s-au preparat soluții apoase de $Th(NO_3)_4 . 6H_2O$ și $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$, avînd aceeași concentrație inițială: $1 \cdot 10^{-3}$M.

Studiile spectrofotometrice au fost realizate cu ajutorul unui spectrofotometru tip „Specord" U.V-VIS" Karl Zeiss Jena.

Toate încercările au fost făcute cu soluții proaspăt preparate pentru a se evita eventualele depuneri de conglomerate sub formă de coloizi, etc., care ar putea să se producă în cazul unor soluții cu diluție înaintată.

Rezultate și discuții

Inițial s-au trasat spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil ale substanțelor de plecare, iar rezultatele respective sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

DATE SPECTROFOTOMETRICE CARACTERISTICE COMPUȘILOR: $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, OXIMA 2-HIDROXI-3,5-DICLORACETOFENONEI ȘI 2'-AMINO-2-HIDROXI-3,5-DICLORACETOFENONANILUL. SOLUȚIILE RESPECTIVE AU AVUT CONCENTRAȚIILE DE $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Compusul	λ, (nm)	ε, $(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$
$Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$	205	204 000
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	210	290 000
Oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei	220	234 000
	255	74 000
	325	22 000
2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul	252	108 000
	290	36 000
	340	30 000

În vederea stabilirii raportului de combinare metal—ligand, s-au folosit: metoda Job [24—25] și metoda raporturilor molare [26—28]. În acest scop s-au luat din soluțiile de bază, cantități corespunzătoare, conform metodei utilizate, care au fost introduse în flacoane cotate de 100 ml, aducîndu-se la semn cu apă distilată.

Pentru fiecare probă astfel preparată, s-au măsurat extincțiile la lungimea de undă caracteristică formării fiecăruia dinte complecșii respectivi. Valorile acestor lungimi de undă la care s-au făcut măsurătorile spectrofotometrice în vederea stabilirii raportului de combinare metal—ligand, pentru combinațiile complexe date, sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

LUNGIMILE DE UNDĂ CORESPUNZĂTOARE FORMĂRII COMBINAȚIILOR COMPLEXE DINTRE IONII Th^{4+} ȘI UO_2^{2+} CU OXIMA 2-HIDROXI-3,5-DICLORACETOFENONEI ȘI 2'-AMINO-2-HIDROXI-3,5-DICLORACETOFENONANILUL ($1 \cdot 10^{-3}$M)

Combinația complexă	λ, nm
Th^{4+}-oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei	**305**; 292; 258
Th^{4+}-2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul	**390**; 332; 300; 285; 262
UO_2^{2+}-oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei	**370**; 315; 285
UO_2^{2+}-2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul	**395**; 350; 305; 275

Studiile spectrofotometrice au fost realizate la lungimile de undă subliniate

Rezultatele experimentale legate de stabilirea raportului de combinare metal—ligand pentru complecșii studiați, prin utilizarea celor două metode menționate anterior, sînt prezentate sumar în figurile 1 și 2.

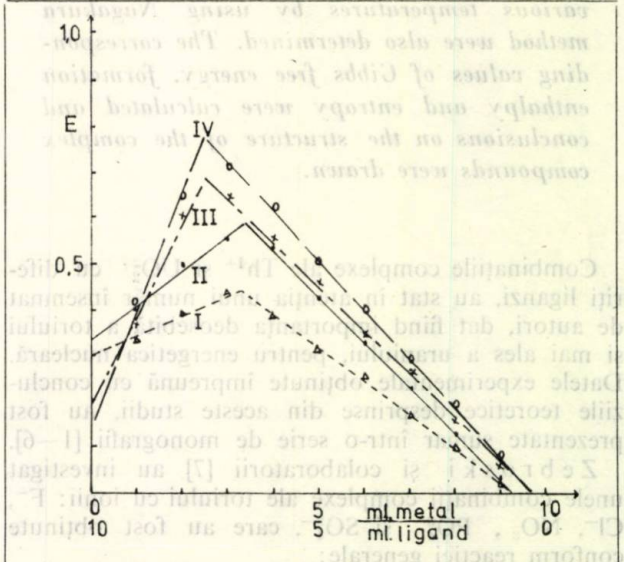


Fig. 1. Stabilirea raportului de combinare metal-ligand, prin metoda Job, pentru complecșii:
I — Th^{4+}-2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul; II — Th^{4+}-oxima-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona; III — UO_2^{2+}-2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul; IV — UO_2^{2+}-oxima-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona.

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR DE STABILITATE (K, l/mol) ŞI ALE ENERGIEI LIBERE GIBBS (ΔG, cal/mol) CORESPUNZĂTOARE COMPLECŞILOR STUDIAŢI, LA DIFERITE TEMPERATURI

Complexul \ Temperatura °C,	24,9		29,8		35,1		40,4		45,3	
	K	ΔG	K	ΔG	K	ΔG	K	ΔG	K	ΔG
Th^{4+}-oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona	4210	4925	3500	4895	2857	4852	2272	4798	1739	4705
Th^{4+}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul	2352	4582	1667	4450	1454	4445	1052	4320	972	4236
UO_2^{2+} -oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona	15961	5712	15001	5768	13684	5814	13500	5857	12131	5930
UO_2^{2+} -2-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul	8367	5331	7647	5364	7307	5430	6665	5467	6071	5493

Din aceste reprezentări grafice se deduce că raportul de combinare metal—ligand este de 1 : 2, pentru complecşii : Th^{4+}-oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonă şi Th^{4+}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul şi de 1 : 3, pentru combinaţiile complexe dintre ionul UO_2^{2+} şi aceiaşi liganzi organici.

Apoi s-au determinat constantele de stabilitate ale combinaţiilor complexe obţinute, la diferite temperaturi, cu ajutorul metodei lui Nagakura [29—30]. Totodată, prin utilizarea relaţiei:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

s-au calculat valorile energiei libere Gibbs (ΔG), pentru complecşii Th^{4+} şi UO_2^{2+} cu oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei şi 2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul. Aceste valori sînt redate în tabelul 3.

Prin reprezentarea grafică a lui ΔG în funcţie de T(K), în conformitate cu relaţia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

s-a obţinut o dreaptă, din panta căreia s-a calculat entropia de formare (ΔS), iar din intersecţia ei cu ordonata, s-a dedus valoarea entalpiei (ΔH). Rezultatele obţinute sînt arătate în tabelul 4.

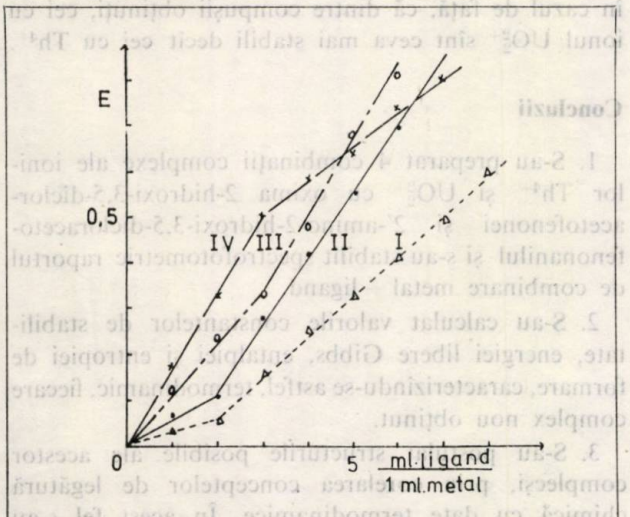


Fig. 2. Determinarea raportului de combinare metal-ligand, cu ajutorul metodei raporturilor molare, pentru combinaţiile complexe:

I — Th^{4+}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul; II — Th^{4+}-oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona; III — UO_2^{2+} -2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul; IV — UO_2^{2+} -oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenona.

Tabelul 4

VALORILE ENTALPIEI DE REACŢIE (ΔH, CAL/MOL) ŞI ALE ENTROPIEI DE FORMARE (ΔS, CAL/GRAD. MOL CARE CARACTERIZEAZĂ COMBINAŢIILE COMPLEXE INVESTIGATE

Combinaţie complexă	$-\Delta H$	ΔS
Th^{4+}-oxima 2-hidroxi-3,5-diclor-acetofenona	6950	—8,78
Th^{+4}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-diclor-acetofenonanilul	5480	—6,45
UO_2^{2+}-oxima 2-hidroxi-3,5-diclor-acetofenona	4480	7,86
UO_2^{2+}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-diclor-acetofenonanilul	4530	5,22

Aşa cum s-a menţionat anterior, raportul de combinare metal—ligand organic a fost de 1 : 2, pentru complecşii cu Th^{4+} şi de 1 : 3, pentru cei cu ionul uranil.

În acest fel, combinaţiile complexe obţinute pot fi reprezentate prin formulele: $[Th\ L_2](NO_3)_2$ şi $H[UO_2\ L_3]$, în care prin L s-a reprezentat agentul complexant respectiv. În consecinţă rezultă ioni complecşi de tipul $[Th\ L_2]^{2+}$ şi $[UO_2\ L_3]^-$ şi nu specii neutre: $Th_4\ L_4$ şi $UO_2\ L_2$, aşa cum s-ar fi aşteptat la prima vedere.

De fapt, în literatură, sînt cunoscute combinaţii complexe de forma: $[Th(CH_3COO)_{4-x}](OH)_x$[31], sau $[ThSO_4]^{2+}$[4] şi $M[UO_2(C_2H_5COO)_3]$, unde M = = K, Rb, Cs, Tl, etc., sau $H[UO_2(C_9H_6NO)_3]^2$, cu ionii complecşi: $[Th(CH_3COO)_{4-x}]^{x+}$, $[ThSO_4]^{2+}$, $[UO_2(C_2H_5COO)_3]^-$ sau $[UO_2(C_9H_6NO)_3]^-$, etc., ceea ce face plauzibilă ipoteza existenţei speciilor ionice: $[Th\ L_2]^{2+}$ şi $[UO_2\ L_3]^-$.

Structurile posibile ale complecşilor preparaţi pot fi redate astfel: Th^{4+}-oxima-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei (fig. 3), UO_2^{2+}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul (fig. 4).

Similar pot fi reprezentaţi complecşii: Th^{4+}-2′-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul şi UO_2^{2+}-oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei.

În aceste combinaţii complexe se stabileşte cîte o legătură simplă dintre oxigenul hidroxilic şi ionul Th^{4+} sau UO_2^{2+}, precum şi o legătură dativă dintre azotul de la gruparea oximă (sau derivată) şi acelaşi cation central. Cei doi atomi de oxigen de la gruparea uranil, sînt aşezaţi deasupra şi sub planul în care ionul metalic respectiv este complexat de cei trei liganzi organici [4]. Aceste structuri sînt

Fig. 3

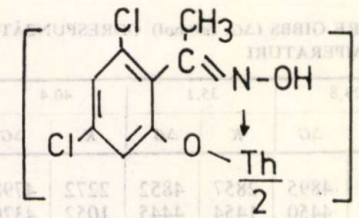
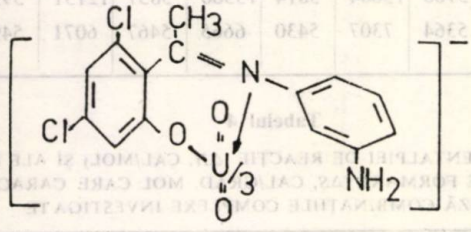


Fig. 4



plauzibile, dat fiind faptul că hidrogenul de la gruparea hidroxil (fenolic) poate fi cedat relativ uşor din molecula organică, datorită efectului inductiv intens ce-l exercită îndeosebi cei doi ioni de clor, asupra legăturii O—H.

Întrucît ionul Th^{4+} are o rază ionică incomparabil mai mică decît cea a ionului UO_2^{2+}, primul este mult mai puternic hidratat în comparaţie cu cel de-al doilea. Înaintea (şi în timpul) formării unei combinaţii complexe oarecare, are loc o perturbare mai mult sau mai puţin intensă, a sferei de hidratare a ionului metalic generator de complecşi, de către moleculele ligandului, ceea ce atrage după sine ruperea legăturilor ion—apă şi apă—apă. Acest fapt va cauza o creştere a entropiei (şi entalpiei) sistemului înspre valori pozitive — mai mari [3—4, 32—33].

Este cunoscut că entropia unui ion liber este mult mai negativă (ca valoare) decît cea a aceluiaşi ion complexat, întrucît prin formarea complexului, se diminuează numărul gradelor de libertate de translaţie şi de rotaţie, pentru acel ion generator de complecşi.

În consecinţă, se consideră că se formează un complex tip „sferă internă" — cînd între ionul metalic şi ligand (în complex) nu se interpune nici o moleculă de apă (acestea aşezîndu-se în jurul ionului complex nou format), sau un complex tip „sferă externă" atunci cînd între ionul respectiv şi agentul complexant se interpun una sau mai multe molecule de apă. Un complex de tipul „sferă internă" este asociat cu o entropie de formare pozitivă — mai mare, pe cînd unul de tipul „sferă externă" corespunde unei entropii cu valoarea negativă, sau pozitivă — mică. În acelaşi sens se constată şi variaţia entalpiei de reacţie (ΔH).

În consecinţă, luînd în considerare cele afirmate şi ţinînd seama de valorile parametrilor termodinamici care corespund complecşilor noi obţinuţi, se pot afirma următoarele:

— Ionul de Th^{4+} are în sfera sa de hidratare un număr mai mare de molecule de apă, decît ionul uranil. Chiar în prezenţa ligandului organic, ionul de toriu va mai exercita totuşi o oarecare influenţă (atracţie) asupra moleculelor de apă, pentru a nu le pierde absolut pe toate, din sfera sa de hidratare. Pe de altă parte, moleculele de apă rămase nu vor permite unui număr mai mare de molecule de ligand organic să se coordineze în jurul ionului Th^{4+}.

Astfel se poate explica prezenţa doar a două molecule de ligand în jurul ionului Th^{4+} şi nu a unui număr mai mare de astfel de molecule; numărul de coordinare al ionului Th^{4+} fiind satisfăcut de $(n-2)$ molecule de apă.

În această situaţie, structura ionului complex, de tipul „sferă externă", poate fi redată astfel:

$$[Th\ aq_{(n-2)}\ L_2]^{2+},\ \text{unde}\ n > 2.$$

De asemenea, valorile negative ale entropiei de formare, corespunzătoare complecşilor cu toriu prezentaţi, pot să sprijine structura propusă.

— În ceea ce priveşte ionul uranil, acesta fiind mai voluminos, are sfera de hidratare mai săracă în molecule de apă, decît ionul Th^{4+}. În prezenţa agentului complexant, moleculele de apă sînt îndepărtate din sfera de hidratare a ionului UO_2^{2+}, într-o măsură mult mai mare, în comparaţie cu primul caz, lucru care facilitează formarea complexului de tipul „sferă internă":

$$[UO_2\ L_3\ aq_{(n-3)}]^{-},\ \text{în care}\ n > 3.$$

Structura respectivă este sugerată şi de valorile pozitive ale entropiei de formare, conform aspectelor teoretice prezentate.

Luînd în considerare că stabilitatea unui complex este cu atît mai mare cu cît valoarea entropiei sale de formare este mai pozitivă [4—5], se poate afirma, în cazul de faţă, că dintre compuşii obţinuţi, cei cu ionul UO_2^{2+} sînt ceva mai stabili decît cei cu Th^{4+}.

Concluzii

1. S-au preparat 4 combinaţii complexe ale ionilor Th^{4+} şi UO_2^{2+} cu oxima 2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonei şi 2'-amino-2-hidroxi-3,5-dicloracetofenonanilul şi s-au stabilit spectrofotometric raportul de combinare metal — ligand.

2. S-au calculat valorile constantelor de stabilitate, energiei libere Gibbs, entalpiei şi entropiei de formare, caracterizîndu-se astfel, termodinamic, fiecare complex nou obţinut.

3. S-au postulat structurile posibile ale acestor complecşi, prin corelarea conceptelor de legătură chimică cu date termodinamice. În acest fel s-au reliefat structurile de tipul „sferă externă" şi „sferă internă", pentru complecşii studiaţi.

4. Luîndu-se ca bază formarea complecşilor menţionaţi se poate dezvolta o metodă spectrofotometrică pentru identificarea ionilor de Th^{4+} şi UO_2^{2+}, în diferite soluţii.

Bibliografie

1. KATZ, J. J., SEABORG, G. T., „The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen Co. Ltd. London, 1957.
2. CHERNYAEV, I. I. „Complex Compounds of Uranium", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1966
3. JONES, A. D., CHOPPIN G. R., „Complexes of Actinide Ions in Aqueous Solution", in „Actinide Reviews", Edited by A. H. W. ATEN jr and J. KOOI, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1969
4. KELLER, C. „The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971
5. BAGNALL, K. W., „The Actinide Elements", in „Topics in Inorganic and General Chemistry", Edited by P. L. ROBINSON, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1972
6. BAGNALL, K. W., „Organometallic Compounds, Alcoxides, Dialkylamides, Chelates and Related Complexes", in „Comprehensive Inorganic Chemistry", Edited by J. C. BAILAR jr., H. J. EMELEUS, R. NYHOLM, A. F. TROTMAN-DIKINSON, Pergamon Press, Oxford, 1973
7. ZEBROSKI, E. L., ALTER, A. W., HEUMANN, F. K., J. Amer. Chem. Soc. 73, 1951, p. 5646
8. AHRLAND, S., Acta Chem. Scand., 3, 1949, p. 1067
9. AHRLAND, S., Acta Chem. Scand., 5, 1951, p. 199
10. AHRLAND, S., Acta Chem. Scand., 5, 1951, p. 1271
11. AHRLAND, S., Acta Chem. Scand., 7, 1953, p. 485
12. AHRLAND, S., LARSON, R., Acta Chem. Scand., 8, 1954, p. 344
13. MALATESTA, L., Gazzetta, 69, 1939, p. 752
14. BRADLEY, D. C., SAAD, M. A., WARDLAW, W., J. Chem. Soc., 1954, p. 1091
15. BRADLEY, D. C., CHATTERJEE, A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 1959, p. 71
16. PANDA S., PATNAIK, D., J. Indian Chem. Soc., 33, 1956, p. 877
17. FELDMAN, I., KOVAL, L., Inorg. Chem., 1963, p. 145
18. NEBEL, D., URBAN, G., Z. Phys. Chem (Leipzig), 233, 1966, p. 73
19. STARY, J., „Solvent Extraction Chemistry", North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1967
20. BULLWINKEL, E., NOPPE, P., J. Amer. Chem. Soc., 80 1951, p, 2955
21. BOBTELSKI, M., BAR-GADDA-I., Bull. Soc. Chim. France, 1953, p. 382
22. DAY R. A. jr., STROUGHTON, R. W., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 5662
23. ARVENTIEV, B., BĂRBOIU, V., CAŞCAVAL, Al., Bul. Instit. Politehnic Iaşi, (sub tipar)
24. JOB, P., Ann. Chim. (France), 10 nr. 9, 1928, p. 113
25. JOB, P., Ann. Chim. (France), 11 nr. 6, 1936, p. 97
26. YOE, J. A., JONES, A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 1944, p. 11
27. MEYER, A. S. jr., AYRES, G. H., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 2671
28. MEYER, A. S. jr., AYRES, G. H., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p. 49
29. NAGAKURA, Ş., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 3070
30. NAGAKURA, S., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 520
31. MOLODKIN, A. K., IVANOVA, O. M., SKOTNIKOVA, G. A., Russ. J. Inorg. Chem., 12, 1967, p. 57
32. ROSSOTTI, F. J. C., ROSSOTTI, H., „The determination of Stability Constants and other Equilibrum Constants in Solution", Mc. Graw Hill Book Comp. Inc., New York, 1961
33. DAY, jr. M. C., SELBIN, J., „Theoretical Inorganic Chemistry", Reinhold Publ. Comp., New York, 1962

Intrat în redacţie: 10.IV.1980

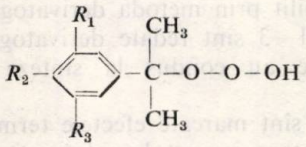
* * *

brevet

HIDROPEROXID ORGANIC ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A LUI

BREVET R.S.R. NR. 73917

Invenţia se referă la un hidroperoxid organic şi la procedeul de obţinere a lui. Hidroperoxidul obţinut conform invenţiei are următoarea structură chimică:



în care R_1, R_2 şi R_3 reprezintă un radical CH_3.

Compusul este un lichid incolor, uleios şi vîscos, cu punct de fierbere 71—73°C la 0,01 mm Hg, solubil în etanol şi metanol anhidru, insolubil în apă. Se obţine conform invenţiei — prin oxidarea 3, 4, 5-trimetil-1-izopropilbenzenului în apă, în mediu alcalin de carbonat de sodiu 0,6 — 10 g/100 ml hidrocarbură, în prezenţă de stearat de sodiu 0,02 — 0,6 g/100 ml hidrocarbură, la temperatura de 50 — 160°C, prin barbotare de aer îmbogăţit în oxigen, apoi masa de reacţie se separă, după care stratul organic se supune distilării în vid.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un produs ce constituie materia primă la obţinerea 3,4,5-trimetilfenolului;

— pentru obţinere se pot utiliza ca materii prime fracţiuni de ţiţei şi de gudroane de la distilarea cărbunilor;

— metoda are avantajul că se poate lucra atît cu aer, cît şi cu oxigen;

— se obţin randamente de 45%.

Dosar Nr.: 89585 Int. Cl: CO 7 C 179/02
Data înregistrării: 03.03.1977 Titular: Combinatul petrochimic — Brazi, Ploieşti
Data publicării: 30.05.1980

TĂNASE P. TĂVALĂ

Influența factorilor termici asupra caracteristicilor de culoare ale pigmenților din sistemul $NiO—TiO_2—Sb_2O_5$

C.Z. 667.622.1

Coordonatele tricromatice ale pigmenților din sistemul $NiO—TiO_2—Sb_2O_5$ delimitează valori în domeniul galben din diagrama cromaticității. Tonalitatea, puritatea și luminanța pigmenților sînt condiționate de raportul reactanților și de factorii termici la care se execută sinteza.

The trichromatic coordinates of the pigments in the NiO-TiO_2-Sb_2O_5 system delimit the values in the yellow range of the chromatic diagram. The hue, purity and luminance of the pigments are conditioned by the reactants' ratio and by the thermal factors at which the synthesis is accomplished.

Треххроматические координаты пигментов системы NiO-TiO_2-Sb_2O_5 ограничиваются в желтой области на диаграмме хроматичности. Оттенок, чистота и светлость пигментов обусловлены соотношением реагентов и термическими параметрами при которых осуществляется синтез.

* * *

Pigmenții anorganici termorezistenți rezultați ca efect al interacțiunii termochimice a oxizilor de titan, nichel și antimoniu se disting prin caracteristici optice interesante [1]. Efectul practic al acestora este ilustrat în calitatea de colorare a multor produse industriale. Cu rezultate bune s-au experimentat în decorarea ceramicii fine, colorarea emailului, materialelor de construcții, maselor plastice a lacurilor și vopselelor, putîndu-se folosi cu succes la colorarea cimenturilor și hîrtiei [2, 3].

Despre proprietățile optice ale acestor pigmenți există informații disparate [4].

În această lucrare se prezintă date experimentale cu privire la condiționarea caracteristicilor de culoare de către factorii termici — temperatura T și timpul de ardere t — la care se realizează sinteza pigmenților din limitele sistemului oxidic studiat.

Partea experimentală

Metoda de preparare a pigmenților studiați a fost aceea a pirosintezei amestecului intim al pulberilor dioxidului de titan — anatas-, oxidului de nichel și trioxidului de stibiu, la care s-a adăugat clorura de sodiu sub formă de soluție cu concentrația de 10%.

S-au sintetizat compoziții de pigmenți în care s-a variat conținutul în oxid de nichel — gruparea cromoforă — pentru valorile 0,25; 1 și 2 moli, față de 1 mol TiO_2, la care s-a adăugat 5% Sb_2O_3 și 3% NaCl. Aceste compoziții preparate s-au supus arderii la temperaturi și paliere diferite.

Efectele termice în intervalul de temperatură 20—1200°C au fost evidențiate pe derivatograme cu ajutorul aparatului Paulik-Paulik-Erdey, tip MOM, Ungaria, viteza de încălzire de 12°C/min.

Componentele de culoare X, Y, Z și unitățile culorii în scara Hunter L, a, b s-au determinat cu colorimetrul Hunterlab, model D 25 A-2, S.U.A. Specificațiile condițiilor de lucru ale măsurătorilor făcute și ale mărimilor derivate din calcule sînt precizate în lucrările [1, 5].

Precizia măsurătorilor la colorimetrul Hunterlab a fost de 0,1 unități de scală.

Compoziția chimică a reactanților folosiți în sinteza pigmenților și modul de lucru sînt detaliat prezentate în lucrările [1, 6].

Rezultate și discuții

Nuanțarea cantitativă a culorii pigmenților în sistemul $NiO—TiO_2—Sb_2O_5$, în funcție de condițiile termosintezei, a necesitat stabilirea unor limite de temperatură și timp de ardere predeterminate, care s-au stabilit prin metoda derivatografică.

În figurile 1—3 sînt redate derivatogramele compozițiilor care au condus la sinteza pigmenților studiați.

În figura 1 sînt marcate efectele termice ale compozițiilor în care raportul molar este de 1 : 0,25, pentru reactanții TiO_2:NiO, 5% Sb_2O_3 și 3% NaCl, pozițiile 1—11 din tabelul 1.

În figura 2 este înregistrată evoluția procesului termic pentru compozițiile cu raportul molar de 1:1, pentru reactanții TiO_2:NiO, cu aceleași adaosuri de 5% Sb_2O_3 și 3% NaCl, pozițiile 12—22, tabelul 1.

În figura 3 este redat comportamentul termic al compozițiilor avînd raportul molar 1 : 2, pentru

Ing. TĂNASE P. TĂVALĂ, Centrul de chimie — Timișoara.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL NiO—TiO_2—Sb_2O_5 ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL COMPONENȚILOR ȘI DE TEMPERATURA DE CALCINARE

Nr. crt.	Reactanți chimici				Factori termici		Caracteristicile de culoare										Obs.
					temperatura, T	timp, t	coordonatele tricromatice,		λd, nm	P_e, %	Y, %	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC	
	TiO_2, moli	NiO, moli	Sb_2O_3, %	NaCl %	°C	h	x	y									
1	1	0,25	5	3	T	h	0,3969	0,4360	572,3	62,0	62,4	+11,1	−2,9	+2,4	11,96	4,46	
2	1	0,25	5	3	T −200	h	0,3836	0,4211	571,5	56,3	60,6	+9,9	−2,5	−1,7	10,35	3,02	
3	1	0,25	5	3	T −150	h	0,3860	0,4243	571,6	55,4	60,9	+10,0	−2,7	−0,9	10,39	2,85	
4	1	0,25	5	3	T −100	h	0,3948	0,4338	572,2	60,6	62,3	+10,9	−2,6	+1,8	11,35	3,16	
5	1	0,25	5	3	T −50	h	0,4046	0,4439	573,9	61,5	61,0	+10,1	−2,3	+3,9	11,96	4,53	
6	1	0,25	5	3	T +50	h	0,4200	0,4547	574,0	72,6	51,2	+3,6	−0,2	+3,4	4,95	3,40	
7	1	0,25	5	3	T +100	h	0,4217	0,4551	574,2	73,0	47,7	+1,1	+0,6	+2,4	2,70	2,47	
8	1	0,25	5	3	T +150	h	0,4238	0,4557	574,4	73,6	44,3	−1,4	+1,1	+1,3	2,20	1,70	
9	1	0,25	5	3	T +200	h	0,4205	0,4542	574,1	72,6	44,6	−1,2	+0,7	+0,9	1,65	1,14	
10	1	0,25	5	3	T +250	h	0,4209	0,4523	574,3	72,3	43,2	−2,2	+1,2	+0,2	2,51	1,21	
11	1	0,25	5	3	T +300	h	0,4200	0,4487	574,6	70,8	37,6	−6,6	+2,1	−2,5	7,36	3,26	
12	1	1	5	3	T	h	0,4120	0,4468	573,6	68,7	46,2	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	etalon
13	1	1	5	3	T −200	h	0,3993	0,4375	572,6	62,1	53,9	+5,5	+1,7	+0,3	5,77	1,73	
14	1	1	5	3	T −150	h	0,4104	0,4453	573,5	68,0	46,0	−0,1	−0,3	−0,4	0,51	0,50	
15	1	1	5	3	T −100	h	0,4156	0,4500	573,6	71,3	43,2	−2,3	+0,6	−0,5	3,39	0,79	
16	1	1	5	3	T −50	h	0,4241	0,4533	574,6	73,4	40,3	−4,5	+1,3	−1,0	4,79	1,64	
17	1	1	5	3	T +50	h	0,4228	0,4501	574,8	71,9	37,9	−6,5	+2,7	−2,1	7,35	3,42	
18	1	1	5	3	T +100	h	0,4312	0,4513	575,8	74,0	26,9	−16,1	+5,0	−6,5	18,07	8,20	
19	1	1	5	3	T +150	h	0,4272	0,4464	575,8	71,8	27,9	−15,2	+5,0	−6,7	17,36	8,42	
20	1	1	5	3	T +200	h	0,4248	0,4413	576,0	69,9	26,7	−16,3	+5,5	−7,8	18,89	9,55	
21	1	1	5	3	T +250	h	0,4267	0,4414	576,2	70,5	24,1	−18,9	+5,9	−9,1	21,79	10,85	
22	1	1	5	3	T+ 300	h	0,4158	0,4317	575,9	64,8	21,8	−21,3	+5,8	−11,7	24,98	15,06	
23	1	2	5	3	T	h	0,4066	0,4387	573,4	66,0	35,8	−8,1	+1,5	−5,3	9,79	5,50	
24	1	2	5	3	T −200	h	0,4044	0,4436	572,8	65,9	36,2	−7,9	−0,1	−4,9	9,29	4,90	
25	1	2	5	3	T −150	h	0,4016	0,4333	573,4	64,7	31,5	−11,9	+0,6	−7,5	14,07	7,52	
26	1	2	5	3	T −100	h	0,4031	0,4394	573,0	64,4	39,9	−4,8	0,0	−4,0	6,24	4,00	
27	1	2	5	3	T −50	h	0,4117	0,4450	573,8	67,8	32,0	−11,4	+1,6	−5,9	12,93	6,11	
28	1	2	5	3	T +50	h	0,4115	0,4426	574,0	67,5	35,5	−8,4	+1,9	−4,7	10,88	6,91	
29	1	2	5	3	T +100	h	0,4114	0,4414	574,6	67,3	29,4	−13,7	+3,2	−7,2	15,80	7,88	
30	1	2	5	3	T +150	h	0,4102	0,4389	574, 2	65,8	29,1	−14,0	+3,5	−8,0	16,50	8,73	
31	1	2	5	3	T +200	h	0,4136	0,4358	575,1	65,4	25,5	−17,4	+4,2	−0,7	20,35	10,57	
32	1	2	5	3	T +250	h	0,4166	0,4352	575,6	66,1	18,8	−24,6	+5,4	−12,9	28,29	13,98	
33	1	2	5	3	T +300	h	0,4066	0,4266	575,1	61,0	19,2	−24,2	+5,4	−14,0	28,47	15,00	

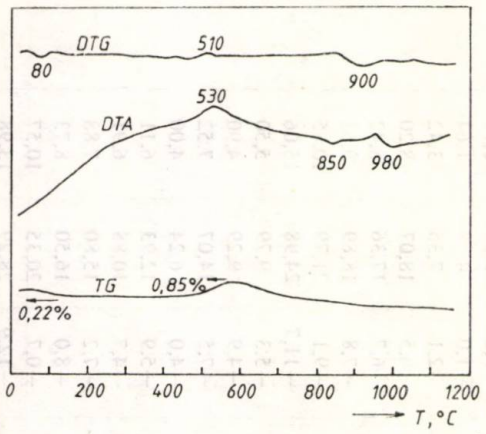


Fig. 1. Derivatograma pigmentului 1 — tabelul 1 —

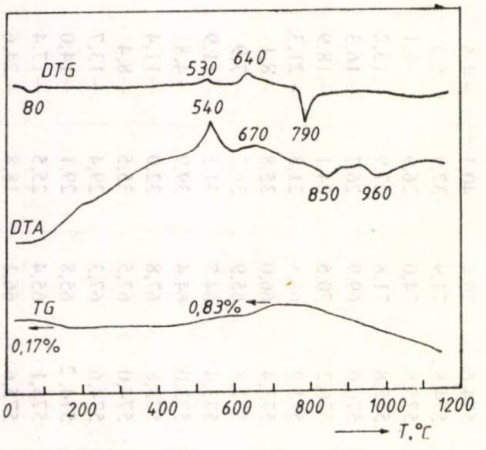


Fig. 2. Derivatograma pigmentului 12 — tabelul 1 —

reactanții TiO_2:NiO și cu aceleași valori de 5% și 3% pentru Sb_2O_3, respectiv NaCl, pozițiile 23—33 din tabelul 1.

După cum se poate constata derivatogramele acestor compoziții ilustrează efecte termice asemănătoare, localizate în intervale de timp și limite de temperatură nesemnificativ diferențiate. Acest fapt permite aprecierea că transformările fizico-chimice care se petrec în timpul arderii sînt similare pentru compozițiile pigmenților 1—22, tabelul 1 și parțial diferite pentru compoziția pigmenților 23—33, tabelul 1.

Pe curba DTA a celor trei derivatograme apare la 80°C un efect endoterm corespunzător pierderii umidității din amestecul de pulberi, înregistrat pe DTG și TG ca pierdere ponderală. Un efect exoterm este marcat în toate derivatogramele la temperaturi de 530, 540, respectiv 560°C, însoțit de creștere în greutate, care corespunde oxidării trioxidului de antimoniu la tetra și pentoxid de antimoniu. Derivatograma din figura 2 evidențiază cele două etape de oxidare prin al doilea pic exoterm de la 670°C, iar curbele DTG și TG ilustrează fenomenul marcînd creșterea de greutate.

Curba DTA marchează în jurul temperaturii de 850 și 960°C două efecte endoterme care sînt generate de dizolvarea oxidului de nichel în rețeaua nucleată a rutilului din cea a anatasului, respectiv din migrarea cationilor în masa pigmentului format. Difuzia ionică și modificarea coordinării ionilor în structura pigmentului angajează consum mai mare de căldură decît energia de cristalizare a compusului. Deformarea însemnată a structurii prin transformarea polimorfă a TiO_2 din anatas în rutil, stare ce mărește difuzia ionilor de nichel —Ni^{2+} —, crescînd, probabil, solubilitatea NiO în TiO_2 și putînd avea loc separarea de faze.

În acest interval se constată mici pierderi în greutate, înregistrate pe curba TG, ceea ce ar putea ilustra formarea de suboxizi ai titanului, în urma tranzițiilor continue între $TiO_{1,95}$ și $TiO_{1,85}$ [7, 8].

În intervalul de temperatură 1000—1200°C nu sînt marcate efecte termice deosebite, ceea ce semnifică faptul că nu mai au loc transformări de fază în masa pigmentului format.

În scopul evidențierii implicației specifice a factorilor termici asupra caracteristicilor de culoare a pigmenților pirosintetizați s-au supus arderii compozițiile menționate în tabelele 1 și 2.

În tabelul 1 sînt prezentate datele privind influența temperaturii, din 50 în 50°C, în jurul unei temperaturi T, considerată optimă; în urma studiului termodiferențial [6] asupra caracteristicilor culorii pigmenților.

În tabelul 2 sînt trecute valorile acelorași caracteristici, ilustrînd influența timpului de ardere t, la nivelul temperaturii optime T, asupra lor.

În tabele sînt prezentate, de asemenea:

— raportul molar al reactanților principali NiO—TiO_2 și procentual al Sb_2O_3 și NaCl;

— caracteristicile de culoare ale pigmenților pirosintetizați, și anume:

— coordonatele tricromatice x și y;

— lungimea de undă dominantă, λ_d, exprimînd tonalitatea culorii;

— puritatea, P, semnificînd gradul de saturație a culorii;

— luminozitatea, Y, fiind atributul corespunzător psihosenzorial al mărimii fotometrice „luminanța";

— valorile diferențelor de: luminozitate ΔL; nuanțe Δa și Δb; diferența de energie ΔE și diferența de

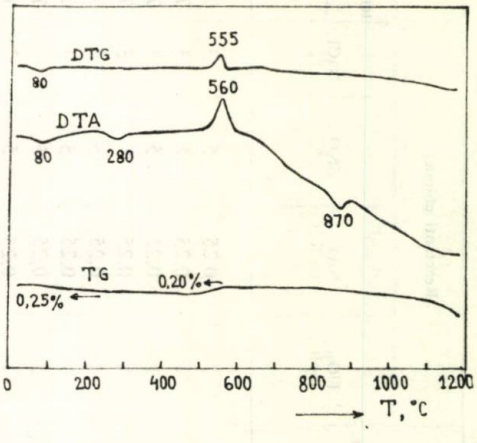


Fig. 3. Derivatograma pigmentului 23 — tabelul 1 —

Tabelul 2

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL $NiO—TiO_2—Sb_2O_4$ ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL COMPONENȚILOR ȘI DE TIMPUL DE CALCINARE

Nr. crt.	Reactanți chimici				Factori termici		coordonatele tricromatice,		λd, nm	P, %	Y, %	Caracteristicile de culoare				Obs.
	TiO_2, moli	NiO, moli	Sb_2O_3, %	NaCl, %	temp. T, °C	timp, t, h	x	y				ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
1	1	0,25	5	3	T	h −2	0,3765	0,4155	570,5	50,1	74,7	+18,5	−4,2	0,0	18,97	4,20	
2	1	0,25	5	3	T	h −1	0,3899	0,4299	571,7	58,3	70,9	+16,2	−3,9	+3,1	16,94	4,98	
3	1	0,25	5	3	T	h	0,3969	0,4360	572,3	62,0	62,4	+11,1	−2,9	+2,4	11,96	4,46	
4	1	0.25	5	3	T	h +1	0,3966	0,4364	572,2	62,0	66,9	+13,8	−3,1	+3,7	14,62	4,83	
5	1	1	5	3	T	h −2	0,4106	0,4442	573,7	67,5	41,0	−3,9	+0,8	−2,4	4,65	0,63	
6	1	1	5	3	T	h −1	0,4108	0,4469	573,4	68,5	39,6	−5,3	+1,3	−2,4	5,96	2,73	
7	1	1	5	3	T	h	0,4120	0,4468	573,6	68,7	46,2	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	etalon
8	1	1	5	3	T	h +1	0,4173	0,4478	574,3	70,0	38,2	−6,5	+1,7	−2,6	7,20	0,80	
9	1	2	5	3	T	h −2	0,4029	0,4403	572,9	64,6	35,4	−8,5	+0,4	−5,6	10,18	5,61	
10	1	2	5	3	T	h −1	0,4094	0,4426	573,7	66,6	34,7	−9,0	+1,1	−5,2	10,45	5,31	
11	1	2	5	3	T	h	0,4066	0,4387	573,4	66,0	35,8	−8,1	+1,5	−5,3	9,79	5,50	
12	1	2	5	3	T	h +1	0,4125	0,4450	573,9	68,1	32,8	−10,7	+1,7	−5,5	12,15	5,75	

cromaticitate ΔC a culorilor, pentru fiecare pigment, față de a pigmentului etalon.

Semnul plus sau minus, care precede valorile ΔL, ΔE și ΔC, semnifică sensul fizic al noțiunilor respective. Aceleași semne precedînd valorile Δa și Δb specifică un conținut mai mare în roșu, respectiv în galben pentru plus; iar semnul minus precizează un conținut mai ridicat în verde, respectiv în albastru din culoarea pigmenților sintetizați, față de pigmentul 12 din tabelul 1, considerat etalon.

Din tabelul 1 se desprinde constatarea că în intervalul de temperatură T −200 și T +300°C are loc sinteza pigmenților galbeni cu caracteristici de culoare bine precizate. Astfel, nuanțele culorii galbene, pentru toate compozițiile sînt delimitate de valorile lungimii de undă dominantă între 571,5 și 576,2 nm. Se remarcă un efect batocrom cu creșterea temperaturii pînă la T +300°C pentru pigmenții 1—11 și pînă la T +250°C pentru pigmenții 12—33.

Se constată scăderea proporției de galben în compoziții cu creșterea raportului molar $NiO:TiO_2$ și cu creșterea temperaturii.

Proporția mai mare de galben o conțin pigmenții 1—11, respectiv pigmentul 5, a cărui compoziție a fost calcinată la temperatura T −50°C.

Puritatea culorii, P, crește cu creșterea temperaturii, variația acesteia fiind condiționată și de raportul $NiO:TiO_2$. Puritatea este maximă la T +150°C, pentru raportul 0,25:1; la T +100°C, pentru raportul 1:1 și la T −50°C, pentru raportul 2:1. Pigmentul 18 prezintă maximum de puritate a culorii.

Luminozitatea culorii, Y, a pigmenților crește cu micșorarea raportului molar dintre principalii reactanți $NiO:TiO_2$ și scade cu creșterea temperaturii. Luminozitatea maximă este înregistrată pentru pigmentul 1.

Energia culorii este o mărime cumulativă condiționată de valoarea luminozității și a proporției conținutului în nuanță de roșu și de galben. Cea mai mare diferență de energie, ΔE, caracterizează pigmentul 33. În general, valoarea diferenței de energie crește cu creșterea raportului $NiO:TiO_2$, iar în cadrul acestuia crește, cu unele excepții, cu temperatura, pentru raportul 1:1 și 2:1, în timp ce pentru raportul 0,25:1, diferența de energie crește cu temperatura, pînă la valoarea T, apoi scade pînă la valoarea T +200°C, după care să crească din nou. Diferența de energie a culorii maximă caracterizează pigmentul 33.

Diferența de cromaticitate, ΔC, crește cu creșterea raportului $NiO : TiO_2$ și în general cu creșterea temperaturii în limitele raportului 1:1 și 2:1, în timp ce pentru raportul 0,25:1 crește în domeniul de temperatură T −150 la T −50°C, apoi scade pînă la T +250°C, după care crește. Diferența de cromaticitate maximă o prezintă pigmentul 22.

Pentru stabilirea unui palier de ardere optim care să asigure un maxim de caracteristici de culoare galbenă la valori optime, compozițiile de pigmenți menționate în tabelul 2 au fost calcinate în intervalul de timp h −2 și h +1 ore, la temperatura T°C.

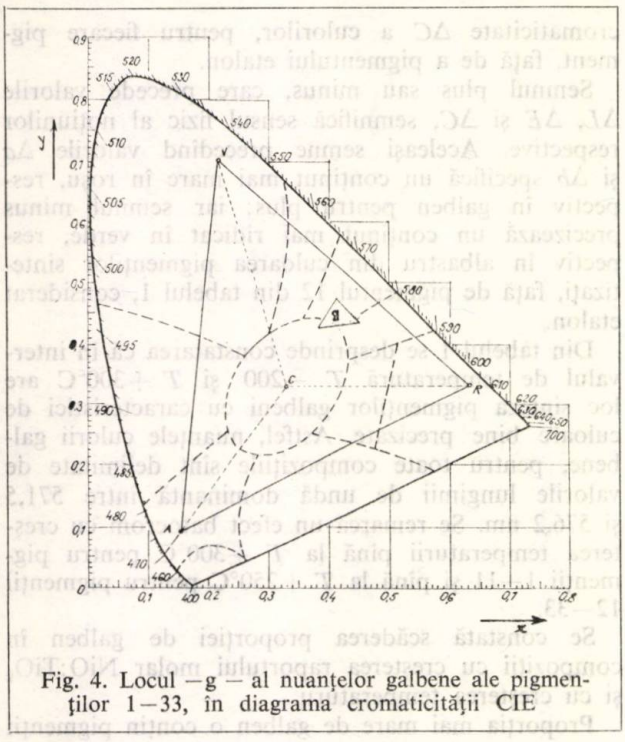


Fig. 4. Locul —g — al nuanţelor galbene ale pigmenţilor 1—33, în diagrama cromaticităţii CIE

Din tabelul 2 se observă că timpul de ardere, în intervalul admis, asigură dezvoltarea nuanţelor de galben ale pigmenţilor în limitele raporturilor de reactanţi $NiO:TiO_2$ de: 0,25:1; 1:1 şi 2:1 cu adaosuri de 5% Sb_2O_3 şi 3% NaCl.

Nuanţele de galben acoperă domeniul lungimilor de undă dominantă, λd, cuprins între 570,5 şi 574,3 nm. În general, se constată un efect batocrom al culorii datorită creşterii timpului de ardere şi a raportului dintre reactanţi. Conţinutul minim de nuanţă roşie caracterizează pigmentul 1 şi maxim pigmentul 12, din tabelul 2.

Puritatea culorii, P, creşte cu creşterea timpului de ardere.

Saturaţia maximă a culorii o prezintă pigmentul 8.

Luminozitatea pigmenţilor în limitele rapoartelor molare $NiO:TiO_2$, între 1 : 1 şi 2 : 1 este maximă pentru timpul de ardere h ore, iar pentru raportul 0,25:1, luminozitatea maximă este conferită de pigmentul 1, corespunzînd unui timp de ardere h —2 ore.

Diferenţa de energie a culorii pigmenţilor creşte cu creşterea timpului de ardere pentru compoziţiile în care raportul molar $NiO: TiO_2$ este 1:1 şi 2:1, exceptînd pigmentul 11, din tabelul 2. Pigmenţii în care raportul molar al reactanţilor principali, este 0,25 : 1 sînt caracterizaţi prin scăderea diferenţei de energie a culorii cu creşterea timpului de ardere pînă la h ore, peste acest timp de ardere energia culorii acestor pigmenţi creşte.

Diferenţa de cromaticitate a culorii pigmenţilor prezintă variaţii mici în funcţie de timpul de ardere.

În diagrama cromaticităţii CIE, figura 4, nuanţele de galben ale pigmenţilor studiaţi sînt delimitate în suprafaţa simbolizată prin g.

Distribuţia sortimentelor de pigmenţi în spaţiul g este conformă cu caracteristicile de culoare respective, condiţionată atît de temperatura de ardere, cît şi de timpul de ardere a compoziţiilor.

Destinaţia tehnico-industrială a pigmenţilor pirosintetizaţi determină opţiunea pentru sortimentele care întrunesc caracteristicile optice adecvate scopului urmărit. Datele lucrării permit alegerea condiţiilor de sinteză care să asigure calitatea coloristică preferată a pigmenţilor.

Concluzii

Studiul influenţei condiţiilor termosintezei pigmenţilor rezultaţi din interacţiunea termochimică a reactanţilor NiO, TiO_2 şi Sb_2O_3, în prezenţa NaCl, cu rol de mineralizator, a permis diferenţierea cantitativă a caracteristicilor de culoare ale acestora, prin măsurători de colorimetrie tricromatică.

Proprietăţi optice superioare prezintă pigmenţii 1 şi 5, din tabelul 1, pentru care temperatura optimă este T °C, respectiv T —50°C, iar timpul de calcinare h ore, caracterizaţi printr-un conţinut în galben ridicat, luminozitate şi saturaţie a culorii armonizate.

Bibliografie

1. TĂVALĂ, T. P., Rev. chim **31**, nr. 7, 1980, p. 667
2. KLESEV, G. V., SEINKMAN, A. J., GOLDSTEIN, L. M. şi TURLAKOV, V. N., Lakocrasocinie materiali i ih primenenie, **4**, 1970, p. 12.
3. TĂVALĂ, T. P., BRÎNZAN, N. Gr., MOSER, V. şi SAVII, C., Pigmenţi ocru pe bază de rutil sintetic din ilmenită indigenă, A VI-a Seseiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea, 1980, p. 8
4. GOLDSTEIN, L. M., KALINICENCO, I, I., SEINKMAN, A. I. şi BOLSAKOVA, A. G., Lakokrasocinie materiali i ih primenenie, **6**, 1973 p. 14.
5. COATES, E., PROVOST, J. R. şi RIGG, B., J. Soc. of Dyers and colorits, **88**, 1972, p. 151.
6. DRĂGULESCU, C., TĂVALĂ, T. P., FLOREA, V. şi BRÎNZAN, N. Gr., A. IV-a Conferinţă republicană de chimie fizică. Bucureşti, 1974, p. 159
7. COLLONQUES, R., La nonstoechiometrie. Editura Masson et C-ie, Paris, 1971, p. 102
8. TĂVALĂ, T. P., FLOREA, V., SAVII, C. şi BRÎNZAN, N. Gr , Industria uşoară, **25**, nr. 7, 1978, p. 240.

Intrat în redacţie: 6. X. 1980

IOAN CIOLAN

Unele proprietăți ale coloanelor de rectificare

C.Z. 66.048.37

Articolul prezintă modul de folosire a energiei în studiul funcționării utilajelor chimice în general.
Propune în continuare un procedeu de îmbunătățire a funcționării coloanelor de rectificare, în particular.

The use of available heat in the design and thermodynamic analysis of distillation systems is presented. A simple optimization approach is exemplified.

Статья показывает способ употребления ексергии в изучение функционированию химических аппаратов вообще. Предлагается один улучшенный метод для функционирование ректификационных колон, в частности.

În lucrare sînt analizate cîteva tendințe actuale de abordare a funcționării coloanelor de rectificare în vederea optimizării.

Aspectul energetic, astăzi central, este complex și dependent de mai mulți factori, dintre care:

— ireversibilitatea dispozitivelor de transport de fluide și energie existente. Acestea pot scumpi de cîteva ori costul energiei folosite față de cel minim teoretic calculat cu ajutorul primelor două principii ale termodinamicii. Pentru exemplificare, în figura 1 este reprezentat [1] estimativ costul frigoriilor într-o instalație de separare a gazelor de piroliză obținute la fabricarea etilenei. Se observă că acesta variază mult cu temperatura, în conformitate cu principiile termodinamicii dar la fel de mult cu natura agentului purtător de frig, parametru termodinamic indiferent;

— costul utilajelor; pentru exemplificare, la aceeași fabricare a etilenei, separarea se poate face la presiuni mici, cu temperaturi reduse și deci coeficienți de volatilitate buni, dar necesitînd materiale de construcție rezistente la frig și scumpe; separarea se mai poate face la presiuni mari, cu temperaturi apropiate de ale mediului ambiant, cu utilaje din oțel carbon dar cu coeficienți de volatilitate inferiori;

— flexibilitatea instalației de rectificare, nu este totdeauna compatibilă cu o schemă de separare complexă. De exemplu, introducerea unui număr mare de recuperatoare de căldură și a unor coloane de rectificare auxiliare, pentru reducerea [2] ireversibilității separării poate impieta asupra domeniului admisibil de variație a compoziției materiei prime.

În acest cadru analiza energetică a coloanelor de rectificare necesită precizarea unor variabile, dintre care cea mai semnificativă este energia liberă de separare. Din expresia energiei libere:

$$G = H - TS \quad \text{și a entalpiei } H = U + PV$$

se obține pentru o cantitate foarte mică de amestec supus separării:

$$dG = dH - d(TS) = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT - dW$$

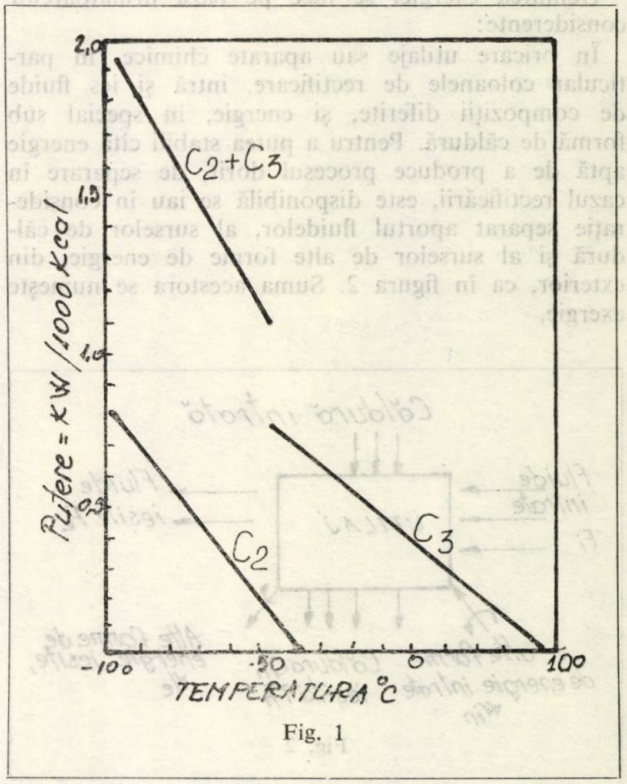


Fig. 1

Ing. IOAN CIOLAN — Centrul de calcul al industriei chimice — București

Dacă separarea are loc reversibil în condiții izoterme și izobare rămîne:

$$dG = -dW \qquad (1)$$

adică travaliul de separare dW este egal [3] cu variația energiei libere, dG, cu semn schimbat.
unde:

ΔG reprezintă travaliul de separare;
H — entalpia;
T — temperatura absolută;
Q — căldura;
P — presiunea;
S — entropia.

Întrucît la separarea unui amestec omogen, energia liberă crește, procesul necesită aport de energie convertibilă din exterior, în cantitate cel puțin egală (reversibil) cu cea dată de relația (1).

În cazul rectificării acest aport de energie are loc pe seama celor două surse de căldură cu temperaturi diferite, blazul și condensatorul, și a eventualelor injecții de căldură pe talere.

Cunoscînd travaliul de separare se poate face o economie mare de energie prin alegerea procedeului de separare. Ulterior se mai pot face îmbunătățiri și optimizări.

De exemplu, în cazul fluidelor cu puncte de fierbere apropiate, energia liberă de separare este mică dar dacă separarea se face prin rectificare, dimensiunile utilajelor, consumul, ca și pierderile de căldură, sînt eminamente mari.

Modul în care este folosită căldura circulată între blaz și condensator se poate evalua cu ajutorul altei funcții, împrumutate din energetică, numită exergie. Spre deosebire de energia liberă, aceasta nu este o funcție de stare, conținînd în cazul fluidelor și temperatura mediului exterior.

Definirea exergiei se face pe baza următoarelor considerente:

În oricare utilaje sau aparate chimice, în particular coloanele de rectificare, intră și ies fluide de compoziții diferite, și energie, în special sub formă de căldură. Pentru a putea stabili cîtă energie aptă de a produce procesul dorit, de separare în cazul rectificării, este disponibilă se iau în considerație separat aportul fluidelor, al surselor de căldură și al surselor de alte forme de energie, din exterior, ca în figura 2. Suma acestora se numește exergie.

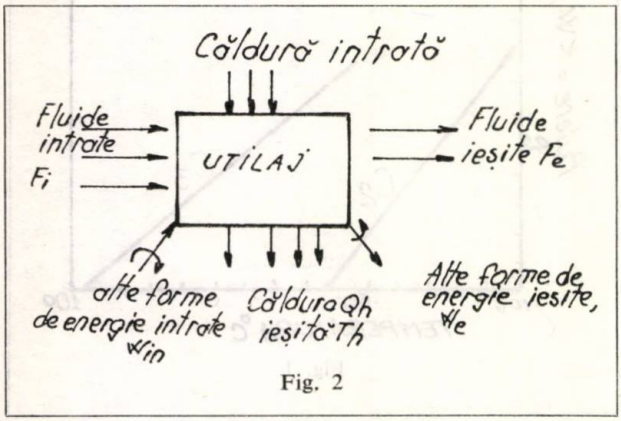


Fig. 2

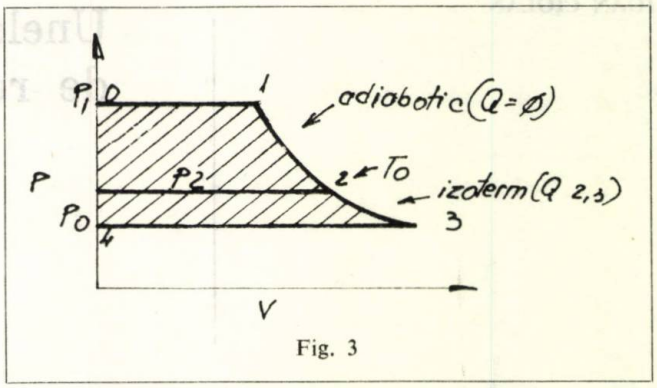


Fig. 3

În figura 2 sînt reprezentate fluidele — F_i care sînt analizate în continuare.

Oricare dintre ele poate produce un travaliu care este maxim dacă el este folosit, în acest scop, pe o cale reversibilă.

Se presupune că există o mașină, în care fluidul se poate transforma reversibil, ca în figura 3, cu producere de travaliu. Energia de care dispune inițial fluidul este o funcție de stare, extensivă, definită cu ajutorul unei constante; necesită deci precizarea unei stări standard, de energie, considerată arbitrar nulă și specificată mai departe [3] cu ajutorul subscriptului „0". La intrarea în mașină (a) fluidul are temperatura T, presiunea P, energia internă U etc.

La ieșire fluidul are T_0, P_0, H_0, etc. Temperatura și presiunea de ieșire sînt cele ale mediului exterior, pentru că altfel fluidul ar mai putea produce sau primi energie din exterior.

Starea standard a fluidelor policomponente necesită și precizarea unei compoziții. Prezența fluidelor tehnologice în mediul exterior fiind în general nedorită, cu ajutorul lui nu se poate stabili o compoziție standard, de aceea, în mod arbitrar și pentru simplificarea calculelor se consideră standard componenții puri la T_0 și P_0, eventual în stare de gaz ideal.

Transformarea reversibilă a fluidului în mașină se conduce mai întîi adiabatic pînă la T_0 și apoi izoterm pînă la P_0 ca în figura 3.

Din relația exactă

$$dQ = dH - VdP \qquad (2)$$

și observînd că fluidul primește, sau cedează, căldură numai în zona (2—3) izotermă se obține prin integrare:

$$Q_{23} = H_3 - H_1 - \int_1^3 VdP \qquad (3)$$

Suprafața hașurată din figura 1 calculată prin integrala

$$-\int_1^3 VdP = e$$

se va numi exergie și se notează cu „e". Se observă că ea mai poate fi calculată cu ajutorul integralei de contur:

$$e = \int_0^4 PdV \qquad (4)$$

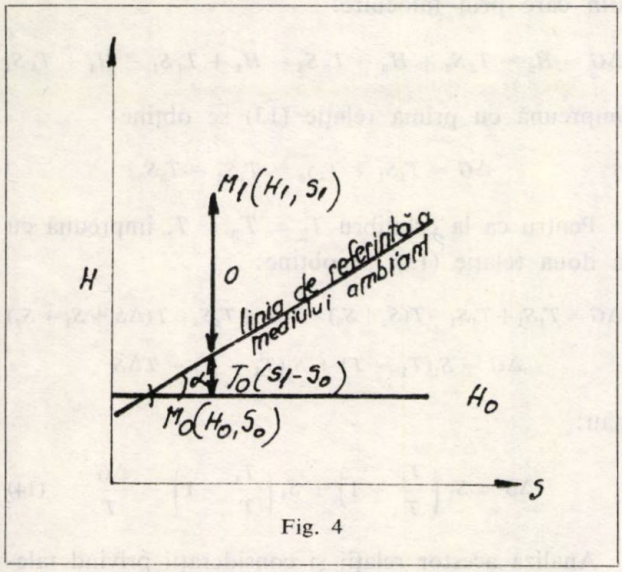


Fig. 4

Este travaliul mecanic executat către mediul exterior. Se constată astfel că exergia reprezintă travaliul maxim ce poate fi efectuat reversibil de un fluid, pe baza entalpiei proprii şi a unei eventuale cantităţi de căldură primită izoterm, în aşa fel încît ambele aceste resurse să fie epuizate în raport cu un sistem de referinţă dat.

Considerînd transferul de căldură, izoterm şi reversibil $Q_{23} = T_0(S_3 - S_2)$ se poate scrie:

$$e = H_1 - H_3 + T_0(S_3 - S_2) \tag{5}$$

Pentru că $S_1 = S_2$, curba (1—2) fiind izentropă şi $H_3 = H_0$; $S_3 = S_0$; adică entalpia şi entropia de referinţă, relaţia (4) se scrie în cele din urmă:

$$e_1 = H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0) \tag{6}$$

Exergia se poate reprezenta grafic într-o diagramă H, S ca în figura 4 folosind o relaţie cunoscută [4] pentru fluidul în starea de referinţă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P_0} = T_0 = \operatorname{tg}\alpha \tag{7}$$

Dacă punctul M este sub linia de referinţă, $e < 0$.

A doua componentă a exergiei este travaliul maxim care se poate obţine cu ajutorul căldurii primite din exterior, de utilajul dat, Q_j în figura 2. Această căldură este primită la temperatura T_j; este o temperatură a utilajului, în punctul de transfer termic (j).

Dispunînd de o sursă caldă (T_j) de căldură, Q_j şi de o sursă rece, mediul exterior, se poate obţine travaliul [3] maxim W rezultat din:

$$\frac{Q_j}{T_j} = \frac{Q_h}{T_0} \quad Q_j - Q_h = W = Q_j\left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) = e_2 \tag{8}$$

Aceasta este a doua componentă a exergiei.

A treia provine din travaliul introdus direct în aparat, W_{in}, în figura 2 şi care măreşte direct exergia:

$$e_3 = W_{in} \tag{9}$$

Suma contribuţiilor de mai sus constituie exergia totală

$$e_i = e_1 + e_2 + e_3 \tag{10}$$

pe care o dobîndeşte utilajul dat. Acesta cedează exergia e_c către exterior, în mod asemănător, prin intermediul fluidelor ieşite F_e, a căldurii cedate Q_h la temperaturile T_h şi a travaliilor efectuate către exterior, W_e. Diferenţa:

$$\delta e = e_i - e_c \tag{11}$$

reprezintă pierderea de exergie datorită ireversibilităţii proceselor ce au loc în aparat.

Raportul $\Delta G/\delta e$ este o măsură elocventă a calităţii separării în coloanele sau aparatele considerate.

O evaluare directă a efortului termic, η_T, al coloanelor, necesar separării se obţine cu ajutorul raportului:

$$\eta_T = \frac{\overline{H}}{\overline{M}} \tag{12}$$

în care:

$\overline{H}$ este entalpia vaporilor care pleacă de pe un taler — entalpia lichidului primit de la talerul superior;

$\overline{M}$ — debitul vaporilor care pleacă de pe un taler — debitul lichidului primit de la talerul superior.

Acesta foloseşte numai principiul întîi al termodinamicii şi poate fi folosit uşor pentru o evaluare orientativă a costului agentului termic necesar separării.

Costul agentului frigorific poate varia cu temperatura mult mai mult decît apare în figura 1 pentru că peste 0°C se poate utiliza apa. Agentul termic pentru blaz, abur în domeniul 0—200°C, are un preţ redus. Preţurile sînt deci grupate pe trei ordine de mărime distincte.

În aceste condiţii se pot face calcule simplificate de cost al utilităţilor luînd în consideraţie numai agentul termic cel mai scump.

De asemenea, frecvent, se poate evalua calitatea separării numai după pierderile unui singur component, cel mai scump. În figura 5 este reprezentat costul total al separării funcţie de punctul de alimentare şi raportul de reflux — R.

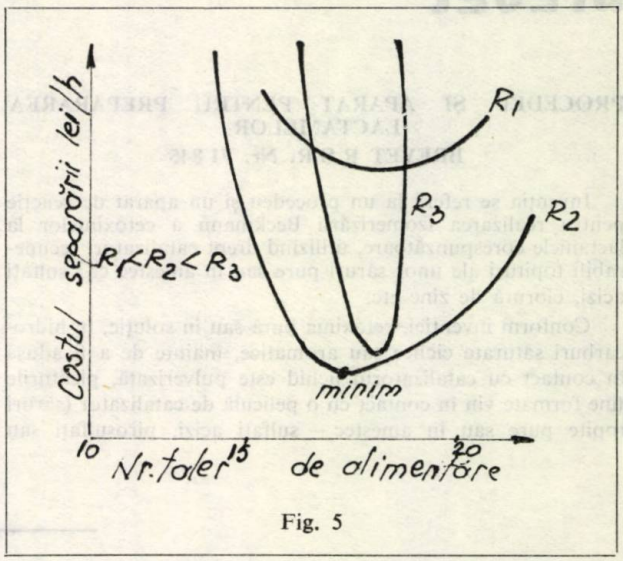


Fig. 5

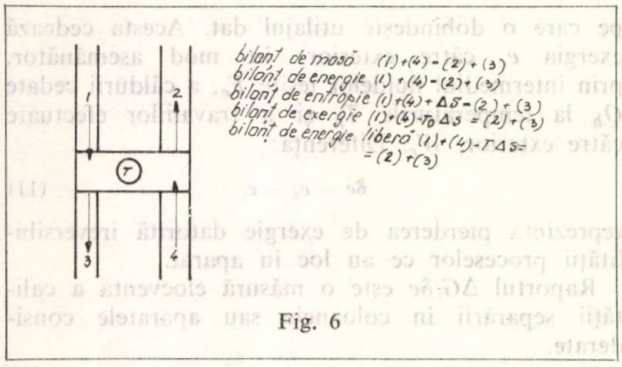


Fig. 6

Prin cîteva încercări pe un model adecvat de coloană se poate obține costul minim de separare, împreună cu raportul de reflux și punctul de alimentare optim.

Oricare ar fi agenții termici, ireversibilitatea proceselor de transport care au loc pe talere rămîne principala cauză a proastei utilizări a exergiei disponibile în coloană.

Studiul acestor ireversibilități necesită instrumente suplimentare de evaluare a entropiei produse.

În figura 6 este reprezentat schematic un taler de coloană, împreună cu cîteva bilanțuri de masă și energie, care sînt dezvoltate mai jos:

$$H_1 + H_4 = H_2 + H_3$$

$$\Delta S = S_2 + S_3 - S_1 - S_4 \qquad (13)$$

$$\Delta G = G_2 + G_3 - G_1 - G_4$$

din care prin înlocuire:

$$\Delta G = H_2 - T_2S_2 + H_3 - T_3S_3 - H_1 + T_1S_1 - H_4 + T_4S_4$$

împreună cu prima relație (13) se obține:

$$\Delta G = T_1S_1 + T_4S_4 - T_2S_2 - T_3S_3$$

Pentru ca la echilibru $T_2 = T_3 = T$, împreună cu a doua relație (13), se obține:

$$\Delta G = T_1S_1 + T_4S_4 - T(S_2 + S_3) = T_1S_1 + T_4S_4 - T(\Delta S + S_1 + S_4)$$

$$\Delta G = S_1(T_1 - T) + S_4(T_4 - T) - T\Delta S$$

sau:

$$\Delta S = S_1\left(\frac{T_1}{T} - 1\right) + S_4\left(\frac{T_4}{T} - 1\right) - \frac{\Delta G}{T} \qquad (14)$$

Analiza acestor relații și considerații privind talerul real, constituie obiectul unei lucrări ulterioare.

Bibliografie

1. KAISER, V. ș. a., Hydroc Processing 1, 1977, p. 123
2. ALBERS, C. W., WELLS, T. A., Oil a. Gas J. Sept. 4, 1978, p. 73
3. BOSNJAKOVIC. Fr. Technische Thermodynamik I + II — Ed. T. Steinkopf, Dresda, 1960
4. BALZHISER, R. E., ș. a. Chemical Engineering Thermodynamics. Ed Prentice — Hall — N. Jersey, 1972

Intrat în redacție 26.VIII.1980

* * *

brevet

PROCEDEU ȘI APARAT PENTRU PREPARAREA LACTAMELOR

BREVET R.S.R. Nr. 71 845

Invenția se referă la un procedeu și un aparat de reacție pentru realizarea izomerizării Beckmann a cetoximelor la lactamele corespunzătoare, utilizînd drept catalizatori recuperabili topituri ale unor săruri pure sau în amestec ca: sulfați acizi, clorură de zinc etc.

Conform invenției, cetoxima pură sau în soluție, în hidrocarburi saturate ciclice sau aromatice, înainte de a fi adusă în contact cu catalizatorul lichid este pulverizată, picăturile fine formate vin în contact cu o peliculă de catalizator (săruri topite pure sau în amestec — sulfați acizi, pirosulfați sau cloruri), în curgere continuă la temperatura de 180 — 380°C. Vaporii și lichidul care părăsesc zona de contact, lichid — vapori sînt separați, catalizatorul lichid fiind recirculat prin intermediul unui vas tampon, iar vaporii de lactamă se transformă în produs lichid prin condensare.

Procedeul și aparatul descris în invenție prezintă avantajul că datorită unei pulverizări fine a cetoximelor și contactării de scurtă durată cu catalizatorul în stare topită se obțin randamente de transformare ridicate, operarea este ușoară, iar catalizatorul se recuperează și se recirculă în proces.

Dosar Nr.: 91049 — Int. Cl²: C 07 D 201/04
Data înregistrării: 15.07.1977 — Titular: Combinatul de fibre
Data publicării: 30.03.1981 — sintetice-Săvinești, Piatra Neamț

VICTOR IOSIF POP
ALEXANDRU PLATON
ION MARIN
ŞERBAN GHEORGHE

Date privind procesul de stripare cu gaze arse a sulfurilor din apele reziduale

C.Z.628.543

În lucrare se prezintă informaţii privitoare la funcţionarea unei coloane de desorbţie a H_2S din apele reziduale ale unei instalaţii de cracare catalitică. Se fundamentează posibilitatea utilizării ca agent de stripare a gazelor arse, rezultate de la regenerarea catalizatorului, renunţîndu-se la abur. Se realizează, în condiţii economice favorabile, striparea selectivă a H_2S prin efectul combinat, de agent acidulant (datorat prezenţei CO_2) şi în acelaşi timp de antrenant (datorat prezenţei N_2), al gazelor arse. Eliminarea sulfurilor este integrală.

The operation of a H_2S desorption tower of for the effluents of a catalytic cracking plant is presented. The possibility to use exhaust gas, resulting from the catalyst regeneration, as a stripping agent instead of steam is substantiated. Under favourable economic conditions a selective stripping of H_2S is achieved by the combined effect of the exhaust gas as an acidifying agent (due to the presence of CO_2) and as a carrier agent (due to the presence od N_2). The removal of sulphides is complete.

В работе излагаются данные о работе колоны десорбции H_2S из сточных вод установки каталитического крекинга. Обосновывается возможность заменить водяной пар в качестве стриппинг-агента дымовымы газами, получаемымы при регенерировании катализатора. Этим самым, в условиях повышенной экономической эффективности достигается селективное удаление H_2S вследствие двойного эффекта — подкисляющего действия (благодаря присутствующему CO_2) и увлекающей способности (благодаря присутствующему N_2) — дымовых газов. Удаление сульфидов полно.

Termenul de stripare sau desorbţie desemnează o operaţie unitară prin care un component dizolvat este îndepărtat din faza lichidă prin acţiunea unui gaz numit antrenant, al cărui rol este de a produce în faza gazoasă o cădere a presiunii parţiale a constituentului stripat.

În domeniul epurării apelor reziduale, utilizarea stripării este răspîndită în mod deosebit în industria petrolieră şi petrochimică, pentru îndepărtarea sulfurilor, mercaptanilor şi a fenolilor volatili [1—5].

Striparea poate fi efectuată la temperatura ambiantă sau la temperaturi mai ridicate. Gazul de stripare poate fi aerul, cîteodată metanul, însă cel mai adesea aburul sau gazele arse. Striparea se realizează în coloane de contact cu talere sau cu umplutură.

În lucrarea prezentă s-a studiat, pe scară industrială, posibilitatea utilizării ca mediu de stripare a gazelor arse rezultate de la regenerarea catalizatorului din instalaţia de cracare catalitică, în locul amestecului din aceste gaze şi abur, care se utiliza obişnuit.

Ing. VICTOR IOSIF POP, dr. ing. ALEXANDRU PLATON, ing. ION MARIN şi tehn. chim. ŞERBAN GHEORGHE, Institutul de cercetări inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.

Partea experimentală

Schema tehnologică de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 1. Din vasul de alimentare apele reziduale sînt pompate la partea superioară a coloanei de stripare printr-un schimbător de căldură, în care are loc schimbul de căldură cu produsul de la baza striperului. Coloana de stripare este prevăzută cu 10 talere cu clopote.

Pe la partea de jos a coloanei de stripare se introduc gazele arse din linia de gaze arse de la regeneratorul instalaţiei de cracare catalitică, cu un conţinut de 4—6% bioxid de carbon. La conducta de gaze arse este racordată o conductă de abur pentru completarea aportului de căldură.

Contactarea în contracurent în coloana de stripare vizează desorbţia hidrogenului sulfurat.

De la baza coloanei, apa stripată este evacuată, prin schimbătorul de căldură, la canalizare.

Produsele de vîrf ale coloanei de stripare, constituite din hidrogenul sulfurat desorbit, oxizi de carbon, vapori de apă etc., trec printr-un separator.

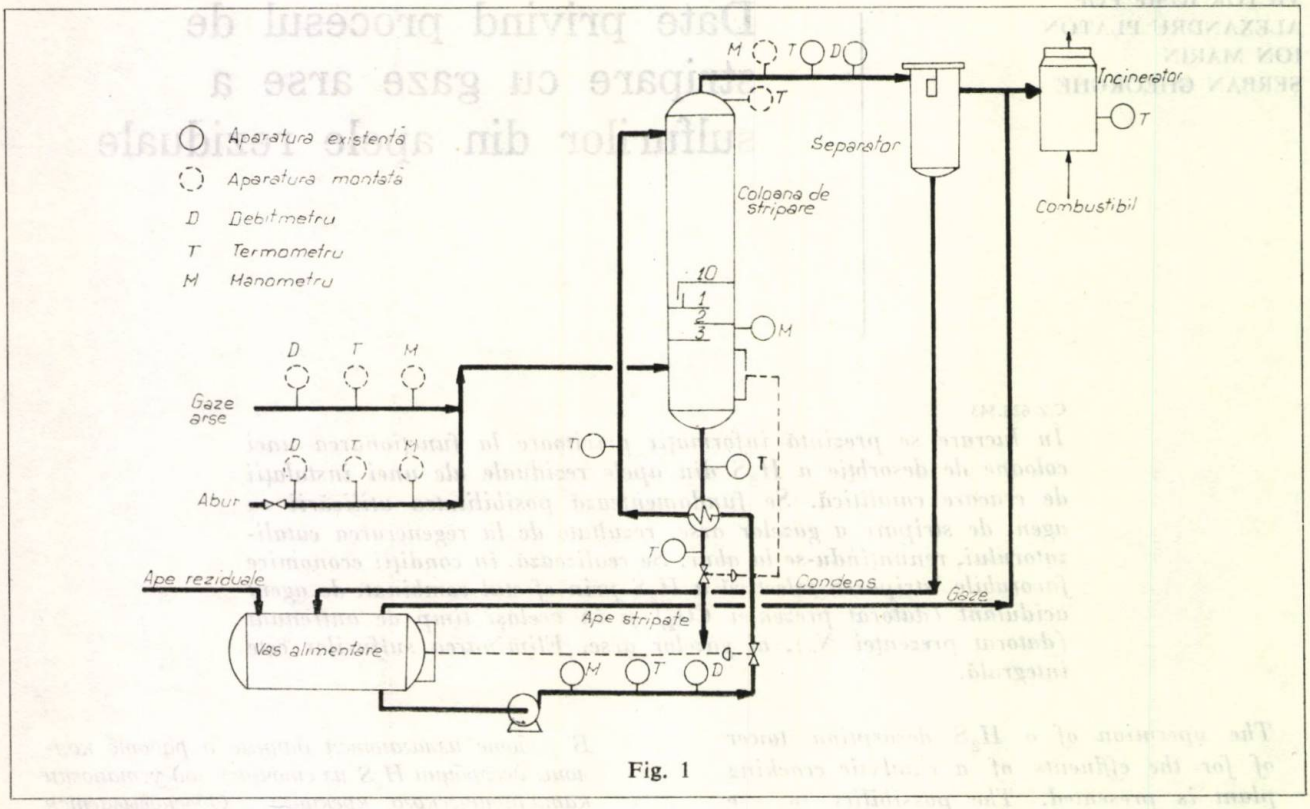


Fig. 1

Condensul este returnat în vasul de alimentare, iar faza gazoasă este dirijată la incinerator.

În perioada de pregătire a experimentării industriale s-au efectuat unele completări, în scopul îmbunătăţirii posibilităţii de măsurare a parametrilor tehnologici.

Apele de proces generate în instalaţia de cracare catalitică, afluente la coloana de stripare conţin hidrogen sulfurat şi amoniac, raportul molar NH_3 faţă de H_2S fiind aproximativ 0,7. În sistemul apos se creează următorul echilibru chimic:

$$HS^- + NH_4^+ \rightleftarrows H_2S + NH_3$$

Problema constă deci în trecerea ionului HS^- în stare de hidrogen sulfurat, care apoi poate fi îndepărtat prin stripare. Deplasarea echilibrului, în favoarea hidrogenului sulfurat liber, se poate realiza fie prin injecţie de abur pentru obţinerea temperaturii de 118°C, la care are loc descompunerea hidrosulfurii de amoniu [6], fie prin acidularea fazei apoase [7].

Din schema tehnologică de principiu a instalaţiei de stripare rezultă că nu s-a prevăzut condensator pentru vaporii rezultaţi din coloana de stripare. Deci, din motive de economie, procesul trebuie condus cu minim de evaporare, cu cît mai puţin abur.

Pe de altă parte, experimentările de laborator, în flux continuu, [7] au arătat că striparea are loc în mediu acid ($pH = 6{,}5$) la temperaturi joase, cuprinse între 70—80°C, cu eficienţe foarte ridicate.

Pornind de la aceste premise, experimentarea industrială s-a realizat folosind numai gaze arse, care rezultă ca deşeu de la regeneratorul instalaţiei de cracare catalitică, suprimîndu-se utilizarea aburului. Ele permit acidularea fazei apoase şi acţionează ca mediu inert, datorită azotului pe care-l conţin, pentru antrenarea hidrogenului sulfurat pus în libertate.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APEI REZIDUALE ŞI ALE APEI STRIPATE ŞI PARAMETRII PRINCIPALI AI INSTALAŢIEI DE STRIPARE

Parametru	Limite de variaţie	Valoarea medie
Temperaturi, °C		
Apă reziduală	43—66	44,5
Apă stripată	43—70	56,5
Gaze arse	210—280	257
Bază coloană	60—81	72
Vîrf coloană	66—84	76
Incinerator	500—700	
Presiuni, kgf/cm²		
Apă reziduală	5,7—7,2	6,4
Gaze arse	0,6—1,4	0,9
Bază coloană	0,7—1,3	1,0
Vîrf coloană	0,8—1,3	0,9
Debite, m³/h		
Apă reziduală	6,0—13,8	11,1
Gaze arse	2 750—3 800	3 275
dm³ apă stripată/m³ gaze arse	2,2—4,6	3,5
Caracteristici fizico-chimice		
Sulfuri, S^{2-} mg/dm³ apă reziduală	2 941—7 531	5 236
Sulfuri, S^{2-} mg/dm³ apă stripată	0	0
Mercaptani, mg/dm³ apă reziduală	0	0
*p*H-ul apei reziduale	8—10	9
*p*H-ul apei stripate	8—9	8,5

Datorită schimbului de căldură, între apa stripată de la baza coloanei de stripare și alimentarea coloanei și aportului termic al gazelor arse, se obține temperatura de 70—80°C, suficientă pentru desorbția hidrogenului sulfurat. Pentru a se evita eliminarea directă în atmosferă a acestuia, gazele din vîrful coloanei de stripare se dirijează la incinerator.

În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale apei reziduale și ale apei stripate, precum și valorile principalilor parametri tehnologici, determinate în 4 zile de funcționare.

Dozarea sulfurii s-a efectuat prin metoda potențiometrică cu azotat de argint după metoda API 713—59 [8], iar a azotului amoniacal prin titrare, după o distilare prealabilă.

Se remarcă faptul că *p*H-ul apei de alimentare a coloanei a fost cuprins între 8 și 10, iar conținutul de sulfuri între 3 000 și 7 500 mg S^{2-}/dm^3, cu valoarea medie 5 200 S^{2-}/dm^3.

Exploatarea instalației de stripare la parametrii stabiliți experimental a permis eliminarea completă a sulfurilor.

În ceea ce privește nivelul de concentrație al amoniacului, în apa de alimentare a coloanei de stripare s-a stabilit prezența ionului NH_4^+, în concentrație de ordinul a 3 000 mg/dm^3, care s-a regăsit aproape integral în apa stripată, căreia îi imprimă un *p*H ridicat. Deci utilizarea gazelor arse nu are influență asupra îndepărtării amoniacului, obținîndu-se un efect selectiv de stripare, numai față de hidrogenul sulfurat. Pe de altă parte, la capacitatea instalației cu care s-a efectuat experimentarea, rezultă o economie de abur mai mare de 10 000 t/an.

Concluzii

S-a realizat stripare pe scară industrială a sulfurilor din apele reziduale, cu gaze arse, rezultate de la regenerarea catalizatorului de cracare catalitică. Gazele arse asigură modificarea *p*H-ului fazei apoase, fixează amoniacul și permit, în consecință, striparea selectivă a hidrogenului sulfurat.

Temperatura necesară pentru stripare s-a obținut prin schimb de căldură, între apa stripată de la baza coloanei de stripare și alimentarea coloanei, și prin aportul termic al gazelor arse.

Experimentările efectuate pe scară industrială au permis stabilirea parametrilor tehnologici ai coloanei de stripare și au dus la îndepărtarea completă a hidrogenului sulfurat din apa stripată. Suprimarea utilizării aburului duce la o economie însemnată de energie calorică primară, operațiunea realizîndu-se pe seama unei resurse secundare de energie.

Bibliografie

1. * * Manual on Disposal of Refinery Wastes, III, Chemical Wastes, ed. IV, American Petroleum Institute, New York, 1960.
2. BEYCHOK, M. R., Aqueous Wastes for Petroleum and Petrochemical Plants, John Willey, London, 1967
3. BEYCHOK, M. R., Seventh World Petroleum Congress, 9, London, Elsevier Publishing Co Ltd. 1967, p. 313
4. WALKER, G. J. Hydrocarbon Processing, 48, nr. 6, 1969, p. 121.
5. GANTZ, R. G. Hydrocarbon Processing, 54, nr. 5, 1975, p. 85.
6. * * * Manualul inginerului chimist, I. Ed. tehnică, București, 1972, p. 762
7. POP, V. I., TRUȘCĂ, V., PLATON, Al. și TOMESCU, P. Rev. chim., 30, nr. 8, 1979, p. 784
8. * * * Manual on Disposal of Refinery Wastes, IV, Sampling and Analysis of Waste Water, American Petroleum Institute, New York, 1957

Intrat în redacție: 19.II.1981

* * *

brevet

ULEIURI LAVABILE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
BREVET R.S.R. Nr. 73 159

Invenția se referă la obținerea de uleiuri lavabile folosite în industria textilă la utilajele tehnologice, prepararea firelor și țesăturilor și care, pe lîngă calitatea de lubrifiere trebuie să aibă și pe aceea de a se îndepărta ușor de pe țesăturile pe care le pătează accidental, prin spălare cu soluții apoase cu conținut de detergenți.

Uleiurile lavabile conform invenției sînt constituite din: 8,5—93% ulei de bază de natură parafinoasă, semiparafinoasă sau amestec, prelucrat prin procedee de solventare cu furfurol, deparafinare cu solvenți (metiletilcetonă, benzen, toluen) și hidrofinare sau rafinare acidă, 6 — 10% în greutate sulfonați de sodiu purificați, rezultați la rafinarea uleiului alb de natură parafinoasă cu viscozitate la 50°C = 2 — 3°E, 0,5 — 4% în greutate alchil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 — 8, procentul folosit fiind legat de solubilitatea în amestecul de bază — sulfonați de sodiu, 0,15 — 1% greutate oleină etoxilată, 0,2 — 0,5% în greutate polimeri inferiori cu M = 1000 — 5000, rezultați la fabricarea polietilenei.

Uleiurile lavabile obținute conform invenției prezintă avantajul că se îndepărtează ușor de pe materialele pătate (țesături, fire etc.) prin spălare simplă cu soluții apoase care conțin detergenți și asigură în același timp o ungere corespunzătoare utilajelor.

Dosar Nr.: 91879
Data înregistrării: 19.10.1977
Data publicării: 14.02.1981
Int. Cl²: C 10 G 17/06; C 10 M1/00 C 11 C 3/04
Titular: Combinatul petrochimic—Teleajen.

GHEORGHE BEIZADEA
GRIGORE MANIU
OANA IOACHIMESCU
LIGIA VIȘINESCU

Studiul protecției catodice la sisteme de conducte îngropate

C.Z. 620.197.5

Lucrarea prezintă studii experimentale de protecție catodică cu anozi de sacrificiu din zinc, precum și cu curent imprimat la sisteme de conducte îngropate.
Din valorile potențialului de protecție obținute, s-au tras concluzii asupra comportării anozilor de zinc și asupra posibilității de aplicare a protecției catodice cu curent imprimat la un sistem complex de conducte subterane.

The experimental studies on cathode protection with sacrifical zinc anodes and with imprinted current to the buried pipelines are presented. From the values obtained for the protection potential, conclusions were drawn on the behaviour of zinc anodes and on the possibilities to apply a cathode protection with imprinted current to a complex system of underground pipeworks.

В работе представлено экспериментальное изучение катодной защиты подземных трубопроводов цинковым анодом и подведенным током. Из полученных значений защитного потенциала сделались выводы о поведении цинковых анодов и о возможности применять катодную защиту подведенным током у комплексной системы подземных трубопроводов.

Necesitatea reducerii distrugerilor prin coroziune a conductelor metalice și a altor structuri metalice îngropate în sol a făcut ca noțiunea de protecție catodică să fie, în ultimul timp, din ce în ce mai cunoscută.

Protecția catodică, prin însăși denumirea sa, arată că metalul este protejat anticorosiv prin transformarea integrală a sa în catod. De aceea, pentru a se elimina practic complet coroziunea metalului este necesar ca potențialul acestuia să fie deplasat spre valori negative, la o valoare cel puțin egală cu potențialul său de echilibru. Pentru fier, această valoare este de —850 mV în raport cu electrodul saturat de sulfat de cupru. Acesta este considerat drept criteriu practic al protecției catodice.

Pentru aplicarea protecției catodice sînt folosite două metode: metoda cu anozi de sacrificiu și metoda cu curent imprimat [1 — 3, 5, 8].

În cadrul primei metode, metalul care trebuie protejat este cuplat cu un metal mai electronegativ. Asupra acestui anod este transferată coroziunea din sistem. Anodul trebuie să asigure un conținut de energie electrică suficient pentru a permite o protecție de lungă durată cu un consum economic de material. Dintre anozii mai des folosiți pentru construcții din oțel îngropate în sol, fac parte zincul, magneziul și aliajele lor [1, 2, 4].

În cadrul celei de-a doua metode, instalația care trebuie protejată este adusă în stare de catod cu ajutorul unui curent imprimat. În mod practic, aceasta se realizează prin legarea instalației de protejat la polul negativ al unei surse de curent continuu, alimentată de la o rețea electrică. Ca material de anod se folosesc țevi sau alte piese din oțel, fontă silicioasă, cărbune sau grafit [6, 11].

În ambele metode, pentru a se asigura un consum uniform al anodului și o eficiență maximă, anozii nu trebuie introduși direct în sol ci într-o umplutură formată de obicei din grafit sau cocs metalurgic [7, 9, 10]. Această umplutură (pat de umplutură) are rolul de a asigura o rezistență electrică mică anod—sol.

Pentru ca metoda protecției catodice să fie economică, aplicarea acesteia la conductele îngropate se face concomitent cu izolarea cu vopsele, bitum etc. Prin această acoperire, consumul de energie electrică pentru protecție este mult redus.

În țara noastră, acoperirea (izolarea) exterioară a conductelor îngropate în sol și care funcționează la temperaturi de pînă la 50°C se realizează în principal cu bitum, conform STAS 7335/3—1976.

În funcție de agresivitatea solului și de alte condiții de teren, aceste izolații pot fi ușoare, normale

Ing. GHEORGHE BEIZADEA, chim. GRIGORE MANIU, chim. OANA IOACHIMESCU, fiz. LIGIA VIȘINESCU, ICECHIM — București. Centrul de chimie fizică.

întărite şi foarte întărite. Izolaţiile întărite şi foarte întărite sînt recomandate pentru soluri cu agresivitate mare şi foarte mare: mlaştini, zone industriale sau alte centre populate, zone cu curenţi vagabonzi, zone cu ape industriale etc.

În literatura de specialitate există numeroase date privind protecţia catodică a conductelor magistrale de apă, ţiţei sau gaze, dar mult mai puţine date în ceea ce priveşte protecţia catodică a unui sistem complex de conducte paralele sau care se încrucişează, cazuri în care apar multiple probleme de interferenţă create de funcţionarea instalaţiei de protecţie catodică.

Determinări experimentale

Studiile de protecţie catodică la sisteme de conducte îngropate cuprind atît determinări experimentale privind comportarea anozilor de sacrificiu din zinc, cît şi protecţia catodică cu curent imprimat.

I. *Protecţia catodică cu anozi de sacrificiu*

Protecţia catodică cu anozi de sacrificiu din zinc s-a experimentat pe două conducte paralele avînd fiecare diametrul de 400 mm şi izolate cu bandă PVC şi bitum. Izolaţia prezenta circa 15% defecte din totalul suprafeţei acoperite, defecte provenite atît de la aplicare, cît şi din timpul montării conductelor respective. Anozii au avut dimensiunile 1000×50×30 mm şi compoziţia procentuală: 99,99% Zn; 0,013% Pb; 0,002% Fe; 0,0007% Cu; 0,008% Cd. Aceşti anozi au fost sudaţi la ambele capete pe conducta respectivă, prin intermediul unui miez de oţel galvanizat la distanţa de 800 mm de conductă (fig. 1).

De asemenea, în dreptul fiecărui anod şi în punctele *a*, *b* şi *c* de pe conductă (fig. 1), s-a sudat cîte un fir de sîrmă din oţel galvanizat, al cărui capăt a fost scos deasupra solului, servind în acest fel ca priză pentru măsurarea potenţialului.

Pentru a crea o rezistenţă electrică anod—sol de valoare cît mai mică, anozii au fost montaţi într-un pat de umplutură din bentonită şi gips în proporţie de 5:1 [2]. Pulberile de bentonită şi gips s-au amestecat bine şi s-a adăugat apă pînă la obţinerea unei paste de consistenţă medie, care s-a aplicat în grosime de 5 cm în jurul fiecărui anod.

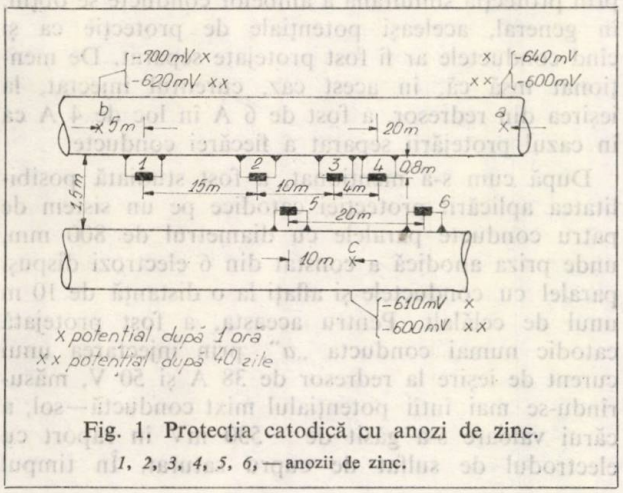


Fig. 1. Protecţia catodică cu anozi de zinc.

1, 2, 3, 4, 5, 6, — anozii de zinc.

Pentru a se putea aprecia gradul de agresivitate a solului şi, în acelaşi timp, posibilităţile de aplicare a protecţiei catodice cu anozi de sacrificiu, s-au efectuat determinări de rezistivitate a solului în zone diferite şi la adîncimi variind între 0 şi 2 m. Aceste măsurători au fost efectuate după metoda celor patru electrozi (Metoda Schlumberger) în care, pentru determinarea diferenţei de potenţial dintre electrozii interiori şi a curentului injectat în sol prin electrozii exteriori (aflaţi la extreme), s-a folosit ohmmetrul tip IMU fabricat în R. P. Polonă. Acest aparat permite determinarea directă a raportului $\Delta V/I$ şi funcţionează în curent alternativ eliminînd astfel influenţa curenţilor vagabonzi asupra măsurătorilor. A fost astfel determinată o valoare medie a rezistivităţii de 19 Ω.m, valoare care permite aplicarea eficientă a protecţiei catodice cu anozi de sacrificiu din zinc.

În vederea studierii anozilor de zinc în sistemul de protecţie catodică, s-au efectuat măsurători de potenţial conductă—sol, prin intermediul prizelor de potenţial montate pe conductă. Măsurătorile au fost realizate cu ajutorul voltmetrului tip Unigor cu rezistenţă de intrare mare (100 kΩ/V), iar ca electrod de referinţă s-a folosit electrodul saturat de sulfat de cupru.

Valorile de potenţial măsurate după un interval de 1 oră, respectiv 40 zile de la montarea anozilor sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

POTENŢIALE DE PROTECŢIE CATODICĂ CU ANOZI DE ZINC

Nr. anod	Potenţial la 1 oră, (mV)	Potenţial la 40 zile, (mV)
1	−720	−750
2	−750	−680
3	−750	−700
4	−750	−720
5	−720	−780
6	−620	−700

După o perioadă de aproximativ 1 an, s-a dezgropat o porţiune de conductă şi s-a măsurat potenţialul de o parte şi de alta a anodului *2*, constatîndu-se că, în dreptul acestuia, potenţialul are o

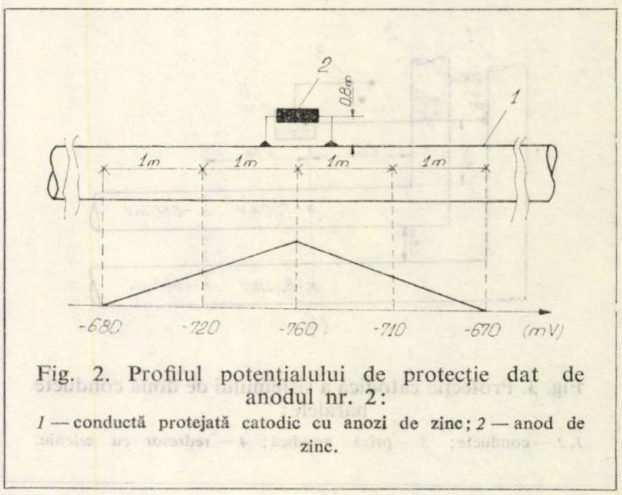


Fig. 2. Profilul potenţialului de protecţie dat de anodul nr. 2:

1 — conductă protejată catodic cu anozi de zinc; *2* — anod de zinc.

valoare de —760 mV care scade pe măsură ce distanţa creşte (fig. 2).

Din analiza datelor prezentate se constată că, în general, valorile potenţialului sînt cu 100—150 mV mai negative decît valoarea potenţialului mixt conductă—sol, care este cuprinsă între —580 şi —600 mV. Acest lucru demonstrează că protecţia catodică cu anozi de zinc poate fi realizată în condiţiile unei proiectări şi instalări adecvate în aşa fel încît să se poată asigura valoarea potenţialului minim de protecţie de —850 mV în raport cu electrodul saturat de sulfat de cupru. Însă, în condiţiile unei izolaţii slabe, anozii trebuie montaţi la distanţe foarte mici unul de altul (1—2 m) şi chiar pe ambele părţi ale conductei, aşa cum se constată din figura 2. În acest caz, metoda necesită un consum de zinc destul de mare, ceea ce o face neeconomică în condiţiile de lucru date.

II. *Protecţia catodică cu curent imprimat*

În cadrul studiilor privind protecţia catodică cu curent imprimat la conducte îngropate, s-a urmărit în ce măsură curentul de protecţie imprimat unei conducte protejate influenţează alte conducte sau construcţii metalice învecinate, neprotejate. Pentru efectuarea acestor determinări s-a folosit montajul electric din figurile 3 şi 4.

Ca material experimental s-au ales două conducte paralele cu diametrul de 600 mm şi alte patru conducte paralele cu diametrul de 800 mm, toate fiind izolate cu bandă PVC şi bitum.

În ambele cazuri, pentru realizarea injecţiilor de curent s-a utilizat un redresor cu seleniu de 50 A

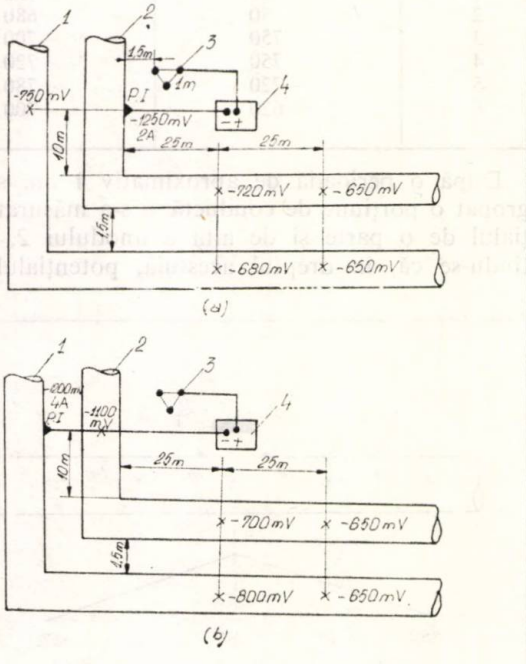


Fig. 3. Protecţia catodică a sistemului de două conducte paralele:
1, 2 — conducte; *3* — priză anodică; *4* — redresor cu seleniu.

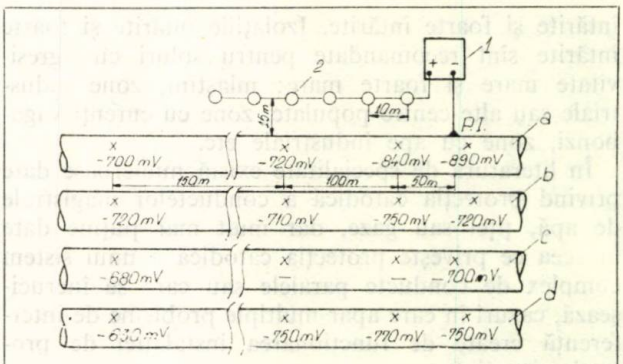


Fig. 4. Protecţia catodică a sistemului de patru conducte paralele;
a, b, c, d — conducte; *1* — redresor cu seleniu; *2* — priză anodică.

şi 60 V, alimentat de la reţeaua de 220 V. Anozii au fost confecţionaţi din ţeavă de oţel carbon cu diametrul de 40 mm şi au fost montaţi vertical la 2 m adîncime.

Montarea prizelor anodice la distanţe mici de conducte a fost condiţionată de existenţa altor construcţii învecinate.

Studiul de protecţie catodică efectuat pe cele două conducte paralele s-a realizat prin injectarea unui curent de ieşire de 4—6 A şi 10 V atît pe fiecare conductă, cît şi simultan, pe ambele conducte măsurîndu-se potenţialul în diferite puncte, în lungul acestor conducte.

În figura 3 *a* şi *b* sînt ilustrate, separat pentru fiecare conductă, valorile de potenţial realizate prin injectarea curentului de protecţie. Din analiza acestor valori se desprind următoarele:

— deşi la punctul de injecţie (PI) se obţine un potenţial de —1 250 respectiv —1 200 mV la un curent de ieşire de 4 A, acest potenţial scade la valoarea de —650 mV pe distanţe foarte mici de conductă;

— cu toate că se injectează curent numai pe cîte una din conducte, se constată valori ale potenţialului de protecţie şi pe conducta neconectată în circuitul electric al instalaţiei de protecţie catodică.

Din studiile noastre pe acest sistem de protecţie catodică cu curent imprimat s-a mai constatat că, prin protecţia simultană a ambelor conducte se obţin, în general, aceleaşi potenţiale de protecţie ca şi cînd conductele ar fi fost protejate separat. De menţionat însă că, în acest caz, curentul injectat, la ieşirea din redresor, a fost de 6 A în loc de 4 A ca în cazul protejării separat a fiecărei conducte.

După cum s-a menţionat, a fost studiată posibilitatea aplicării protecţiei catodice pe un sistem de patru conducte paralele cu diametrul de 800 mm, unde priza anodică a constat din 6 electrozi dispuşi paralel cu conductele şi aflaţi la o distanţă de 10 m unul de celălalt. Pentru aceasta, a fost protejată catodic numai conducta „*a*", prin injectarea unui curent de ieşire la redresor de 38 A şi 50 V, măsurîndu-se mai întîi potenţialul mixt conductă—sol, a cărui valoare s-a găsit de —530 mV în raport cu electrodul de sulfat de cupru saturat. În timpul

injecției de curent s-a măsurat potențialul la punctul de injecție (PI), la 50, la 150 și la 300 m distanță de acesta atît pe conducta protejată, cît și pe celelalte trei conducte neprotejate. Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în figura 4, iar din analiza lor se desprind următoarele:

— ca și în cazul studiului de protecție catodică efectuat pe două conducte paralele, și în acest caz se constată o influență progresivă a curentului injectat, fără a se ajunge la echipotențialitate, lucru foarte periculos din punctul de vedere al deteriorării conductelor prin coroziune. De aceea, se impune realizarea unei cît mai perfecte acoperiri, montarea de flanșe electroizolante și prize de potențial, scurtcircuitarea conductelor și protecția catodică simultană a întregului sistem de conducte îngropate, folosindu-se prize anodice forate la adîncimi mai mari de 40—50 m, dedesubtul conductelor sau cît mai aproape de acestea.

Bibliografie

1. PRITULA, V. A., Protecția împotriva coroziunii a conductelor subterane din incinta uzinelor, Ed. Inst. de doc. tehnică—București, 1963.
2. * * * Protecția conductelor subterane de țiței, produse petrioliere și gaze, Ed. tehnică, 1952.
3. HAGYMAS, Gh., FIROIU, C., RADOVICI, O., Coroziunea și protecția metalelor, Ed. tehnică, București, 1963.
4. PEABODY, A. W., Control of Pipeline Corrosion, NACE, Houston, 1967
5. LA QUE, F. L., Marine Corrosion, Causes and Prevention, 1975
6. COSTANZO, F. F., Mat. Prot. 10, 1970 p. 20,
7. SHERWOOD, P. W., Werkstoffe und Korrosion, 13, 1962. p. 345,
8. LATHROP, D. T., Mat. Perf. 16, 1978. p. 13,
9. DUGDALE, P. S., Anticorp., ian., 1973 p. 15,
10. BRADY, G. D., Mat. Prot. nr. 10, 1971 p. 20,
11. BRYAN, W. T., Mat. Prot. nr. 9, 1970, p. 25,

Intrat în redacție: 16. III. 1980

* * *

recenzie

J. C. JOHNSON. Fatty Acids Manufacture. **Producerea acizilor grași.** Ed. Noyes Data Corporation New Jersey, S.U.A., 1980, 488 pag.

Lucrarea prezintă noi procedee de fabricare și prelucrare a acizilor grași, fiind bazată pe literatura de brevete U.S.A. în perioada 1975—1979. Acest volum apărut în seria „Chemical Technology Review", nr. 157, își propune în principal să acopere necesarul de date din domenul tehnologiei acizilor grași în perioada menționată, prezentînd sub o formă succintă dar consistentă informațiile tehnice cuprinse în literatura de brevete.

Deși numai o parte din brevetele prezentate sînt aplicate practic, datele tehnice cuprinse în lucrare contribuie la crearea condițiilor transferului de tehnologii. Un obiectiv major al acestei cărți este acela de a permite deschiderea de noi direcții de cercetare — dezvoltare prin prezentarea unor procedee noi și soluții tehnice originale în domeniul tehnologiei acizilor grași. De asemenea datele tehnico-științifice cuprinse în lucrare ușurează munca de evaluare a premizelor existente înaintea abordării unor noi cercetări.

Lucrarea cuprinde prezentarea comentată a unui număr de circa 250 brevete. Materialul este sistematizat în 15 capitole referitoare la obținerea și prelucrarea acizilor grași în industrie.

Primele două capitole prezintă date referitoare la obținerea acizilor grași prin carbonilarea olefinelor și a altor compuși organici. Sînt prezentate detaliat unele procedee moderne de carbonilare în prezență de catalizatori complecși conținînd carbonili metalici, fosfin, etc.

Următoarele capitole sînt dedicate tehnologiilor de oxidare a unor hidrocarburi, aldehide și alcooli la acizi grași, care decurg de asemenea în prezența unor catalizatori. Se prezintă unele date comparative între diversele procedee propuse în brevetele discutate.

În continuare sînt descrise în lucrare, în cadrul a 6 capitole distincte, procedee de obținere a unor acizi grași în scopuri speciale (pentru uz farmaceutic și cosmetic, pentru utilizări în agricultură, pentru utilizări sub forma unor săruri de metale grele etc.).

Se prezintă în încheiere unele aspecte apărute în brevetele S.U.A. în perioada 1975—1979 privind prelucrarea acizilor grași în industrie. Astfel sînt larg descrise unele metode de separare a acizilor grași din amestecuri de reacție, precum și unele procedee de purificare a acizilor grași prin extracție, topire și decolorare. Volumul constituie un real ajutor pentru specialiștii care lucrează în domeniul obținerii, prelucrării și utilizării acizilor grași în industria chimică.

E. GEORGESCU

LEONTINA DAVIDESCU
IULIA SLIVNEANU
LILIANA POPA

Determinarea praseodimului din oxid de neodim prin spectrofotometrie în vizibil*

C.Z. 546.656: 543.422.5

Lucrarea prezintă o metodă rapidă de determinare a praseodimului din oxid de neodim în mediu de acid percloric 1 M prin spectrofotometrie în vizibil.

The paper deals with a rapid method to determine praseodymium in neodymium oxide using 1M perchloric acid medium, by visible spectrophotometry.

В работе представлен скоростной метод определения празеодима в окиси неодима, в среде 1М перхлорной кислоты, при помощи спектрофотометрии в видимой области.

După cum este cunoscut, praseodimul şi neodimul fac parte din grupa lantanidelor, elemente care se caracterizează prin proprietăţi fizice şi chimice foarte asemănătoare, astfel încît separarea lor în stare pură a constituit una dintre cele mai dificile probleme ale chimiei analitice. Această asemănare a putut fi explicată pe baza structurii electronice a atomilor şi ionilor [1, 2].

Din punctul de vedere al structurii electronice, toate lantanidele au orbitalul 6 s complet ocupat şi orbitalii 4 f ocupaţi cu 2—14 electroni.

Lantanidele sînt puternic electropozitive, starea lor de oxidare naturală fiind +3. La unele pot exista şi stările de oxidare +2 şi +4.

Aceste stări „anormale" se explică prin tendinţa de a se realiza configuraţii electronice cu orbitalii *f* neocupaţi, ocupaţi pe jumătate sau complet ocupaţi.

Existenţa orbitalilor *f* parţiali ocupaţi, explică posibilitatea formării de combinaţii complexe, în special de tip chelatic cu liganzi bi sau polidentaţi [2].

În metodele spectrofotometrice instituite pentru determinarea praseodimului se folosesc reactivi organici cu care formează combinaţii complexe, cum ar fi: arsenazo III [3], xilenol orange [4], alizarin roşu S [5], 8-hidroxiquinolină [6], acidul aurintricarboxilic [7], naftazarină [8], acid cromotropic [9], fenantrolină [10], salicilfluoronă [11], etc. În prezenţa celorlalte lantanide, reactivii menţionaţi nu sînt selectivi.

Literatura de specialitate menţionează foarte puţine metode cu oarecare selectivitate pentru lantanide, utilizînd reactivi ca tenoiltrifluoraceona [4, 12], extracţie cu tri-*n*-butilfosfat [2, 13], acidul bis-2-etilhexilfosforic [2], β dicetona [2], extracţie cu amine [2]. De asemenea se menţionează separarea lantanidelor pe răşini schimbătoare de ioni [2, 14], cromatografie în strat subţire [15, 16], electroforeză [17].

Din interpretarea proprietăţilor optice ale lantanidelor [2], rezultă că dintre ionii tripozitivi ai lantanidelor numai La^{3+} nu prezintă benzi de absorbţie în domeniul 2 000—10 000 Å. Ionii Ce^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} şi Tb^{3+} absorb aproape în întregime în domeniul ultraviolet, iar Yb^{3+} absoarbe în infraroşu apropiat, din care cauză aceşti ioni sînt incolori. Ionii celorlalte lantanide prezintă absorbţie în regiunea vizibil, ceea ce determină culorile caracteristice acestor ioni.

Prin faptul că prezintă benzi de absorbţie foarte înguste în domeniul vizibil şi ultraviolet, spectrele sînt adesea folosite pentru identificarea analitică a lantanidelor.

Mulţi ani s-a recomandat spectrul de absorbţie în diferite medii acide. Astfel, o serie de autori ca Stewart [19], Moeller şi Branthley [18, 21], Hollek şi Hartinger [20], Rodden [19, 20] etc. au studiat spectrele de absorbţie ale lantanidelor în medii de acid clorhidric, acid percloric, acid azotic, acid acetic.

Încercările efectuate în mediu de acid clorhidric [19, 20] au demonstrat că praseodimul are o absorbţie largă şi interferă cu celelalte lantanide.

În această lucrare se propune o metodă de determinare spectrofotometrică a praseodimului în mediu de acid percloric 1M [14].

Pentru elaborarea metodei s-au făcut următoarele studii:

* Lucrare prezentată la microsimpozionul ICECHIM, 23—24 ianuarie 1981.

Chim. LEONTINA DAVIDESCU, ing. IULIA SLIVNEANU şi ing. LILIANA POPA, ICECHIM—Bucureşti.

1. *Stabilirea λ corespunzătoare absorbției optice maxime*

S-a efectuat cu un spectrofotometru Perkin Elmer 137 UV cu înregistrare automată. După cum rezultă din figura 1, praseodimul are o absorbanță maximă la $\lambda = 444$ nm.

2. *Alegerea și concentrația solventului*

Cercetările au fost efectuate în mediu de acid clorhidric, precum și în mediu de acid percloric de diferite concentrații. Rezultate optime s-au obținut în mediu de acid percloric 1 M.

3. *Variația absorbției solventului*

Din încercările efectuate nu se constată o absorbanță a solventului în domeniul vizibil (fig. 2).

4. *Influența timpului*

Citirile efectuate imediat, după 20 minute, o oră și respectiv 24 de ore sînt similare, intensitatea absorbției optice a probei rămîne constantă.

5. *Influența diluției*

Rezultatele obținute în cazul determinărilor folosind baloane cotate de 10 cm³, 25 cm³ și 50 cm³ demonstrează că se obțin citiri optime care se încadrează în curba de calibrare atunci cînd se utilizează baloane cotate de 10 cm³ (fig. 3).

6. *Studiul ionilor jenanți*

Influența diferiților ioni s-a investigat în două moduri:

a. S-au preparat soluții sintetice de praseodim de concentrație cunoscută, în mediu de acid percloric 1 M peste care s-au introdus Nd, Sm, Gd, Ce, în concentrații diferite și s-a constatat că absorbanța praseodimului rămîne constantă la $\lambda = 444$ nm cu excepția cazului cînd conținutul de ceriu este mai mare de 5% (tab. 1).

b. S-au efectuat citiri directe din etaloane de Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y în mediu de acid percloric 1 M și s-a constatat că la $\lambda = 444$ nm nu există semnale la aparat.

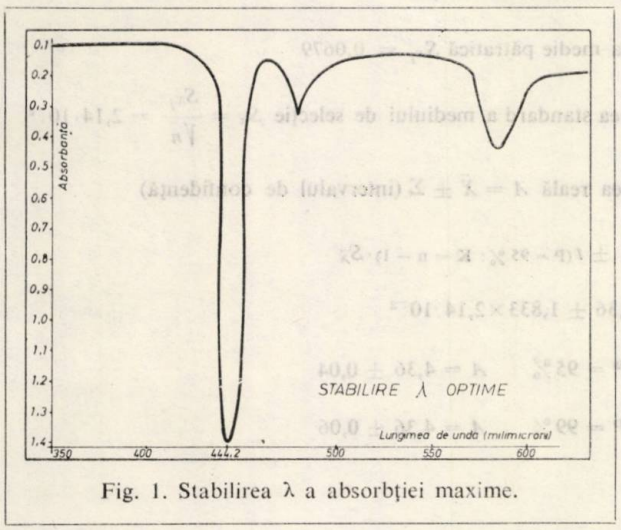


Fig. 1. Stabilirea λ a absorbției maxime.

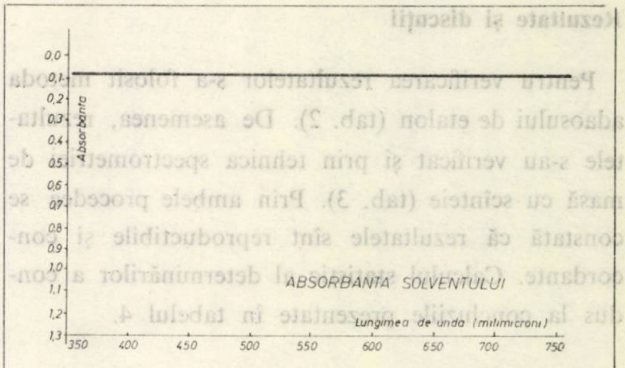


Fig. 2. Absorbanța solventului.

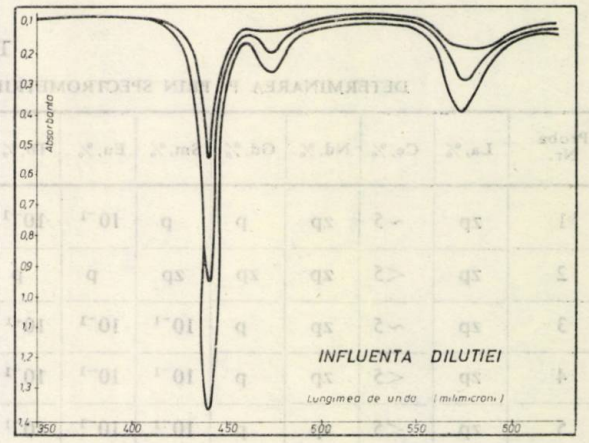


Fig. 3. Influența diluției.

Tabelul 1

STUDIUL INTERFERENȚELOR

ε Pr = 0,15

Nd	εPr	La	ε Pr	Sm	ε Pr	Gd	ε Pr	Ce	ε Pr
5%	0,15	5%	0,149	1%	0,152	1%	0,15	2%	0,15
10%	0,152	10%	0,151	5%	0,151	5%	0,152	4%	0,149
20%	0,151	20%	0,15	10%	0,15	10%	0,15	5%	0,186
50%	0,149	30%	0,152					10%	0,25
70%	0,152								

Partea experimentală

În urma studiilor efectuate s-a stabilit următorul mod de lucru: într-un pahar Berzelius de 150 cm³ se cîntărește 0,1 g probă care se dizolvă în 5 cm³ $HClO_4$ 1 M și apoi se aduce cantitativ cu $HClO_4$ 1 M într-un balon cotat de 10 cm³. Se spectrofotometrează la $\lambda = 444$ nm față de referință $HClO_4$ 1 M folosind cuve de 1 cm. S-a utilizat un spectrofotometru de tip Spekol.

Pentru trasarea curbei de etalonare s-a folosit soluție-etalon de Pr_6O_{11} în mediu de $HClO_4$ 1 M.

Legea Bouger-Lambert-Beer se verifică pentru intervalul 25 μg — 300 μg/cm³ Pr_6O_{11}.

Sensibilitatea metodei 25 μg/cm³ Pr_6O_{11}.

Rezultate și discuții

Pentru verificarea rezultatelor s-a folosit metoda adaosului de etalon (tab. 2). De asemenea, rezultatele s-au verificat și prin tehnica spectrometriei de masă cu scînteie (tab. 3). Prin ambele procedee se constată că rezultatele sînt reproductibile și concordante. Calculul statistic al determinărilor a condus la concluziile prezentate în tabelul 4.

Tabelul 2

METODA ADAOSULUI DE ETALON

Probă oxid de neodim, g	Σ	γ Pr
0,1 probă	0,1	1 000 γ
0,1 probă + 1000 γ etalon Pr	0,2	2 000 γ
0,1 probă + 1500 γ etalon Pr	0,25	2 500 γ

Tabelul 3

DETERMINAREA Pr PRIN SPECTROMETRIE DE MASĂ ȘI SPECTROFOTOMETRIE ÎN VIZIBIL

Proba Nr.	La,%	Ce,%	Nd,%	Gd,%	Sm,%	Eu,%	Tb,%	Dy,%	Ho,%	Er,%	Tm, %	Yb,%	Pr,%	
													Mas.spectr.	Spectr. vizibil
1	zp	~5	zp	p	p	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-2}	7,6	7,7
2	zp	<5	zp	zp	zp	p	p	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	11,7	11,6
3	zp	~5	zp	p	10^{-1}	10^{-1}	10^{+1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	8,2	8,3
4	zp	<5	zp	p	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	7,6	7,77
5	zp	<5	zp	p	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	4,3	4,23
6	zp	<5	zp	p	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	15	15,2
7	zp	<1	p	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,66	2,57

Tabelul 4

PRASEODIM

Nr. determinării	Pr, %	Eroare absolută	Eroare relativă, %
1	4,4	−0,04	0,94
2	4,35	+0,01	0,23
3	4,42	−0,06	1,37
4	4,45	−0,09	2,2
5	4,32	+0,04	0,94
6	4,46	−0,10	2,3
7	4,31	+0,05	1,14
8	4,38	−0,02	0,46
9	4,42	+0,06	1,37
10	4,46	−0,10	2,3

Media aritmetică $\bar{X} = 4{,}36$

Eroarea medie pătratică $S_{x_i} = 0{,}0679$

Abaterea standard a mediului de selecție $S_{\bar{x}} = \frac{S_{x_i}}{\sqrt{n}} = 2{,}14 \cdot 10^{-2}$

Valoarea reală $A = \bar{X} \pm \Sigma$ (intervalul de confidență)

$A = \bar{X} \pm t_{(P=95\%;\ K=n-1)} \cdot S_{\bar{x}}$

$A = 4{,}36 \pm 1{,}833 \times 2{,}14 \cdot 10^{-2}$

Cînd $P = 95\%$ $\quad A = 4{,}36 \pm 0{,}04$

Cînd $P = 99\%$ $\quad A = 4{,}36 \pm 0{,}06$

Aplicaţii

Fenomenul cunoscut sub numele de „contracţia lantanidelor" joacă un mare rol în separarea lantanidelor pe schimbători de ioni, astfel că în soluţie hidratarea ionilor va fi cu atît mai puternică, cu cît raza ionilor este mai mică, razele ionilor hidrataţi crescînd de la lantan la luteţiu. Aceasta face ca afinitatea electrostatică între răşină şi ionii hidrataţi să scadă treptat, de-a lungul seriei [2] astfel încît lantanidele grele vor fi reţinute cel mai puţin şi vor trece în frontul coloanei, iar lantanidele uşoare rămîn în coada coloanei. Lantanidele se eluează cu ajutorul unor complecşi care îmbunătăţesc separarea, datorită diferenţei de stabilitate a complecşilor [2]. Elementele se vor separa pe benzi de-a lungul coloanei de schimbători de ioni. Colectînd pe fracţii se realizează separarea lor.

Impuritatea de care neodimul se separă cel mai greu, este praseodimul deoarece aceste două elemente au razele atomice foarte apropiate: $r_{Pr} = 1{,}828$ Å şi $r_{Nd} = 1{,}821$ Å [2].

Dacă se reuşeşte purificarea Nd de Pr atunci conţinutul în celelalte lantanide va fi inferior conţinutului în Pr; ca atare pentru aprecierea purităţii Nd este suficientă analiza Pr. Din aceste considerente a apărut necesitatea elaborării acestei metode pentru procesul tehnologic de obţinere a neodimului pur pe schimbători de ioni.

După cum s-a observat, metoda are posibilităţi de extindere şi la controlul altor tipuri de procese tehnologice în care sînt prezente toate lantanidele, cu condiţia ca conţinutul în ceriu să fie mai mic de 5%.

Concluzii

Deşi la ora actuală determinările analitice de Pr în prezenţa altor lantanide se pot rezolva prin tehnici ultramoderne de lucru, ca spectrometrie de masă cu scînteie, activare cu neutroni, fluorescenţă de raze X, metoda propusă de autori prezintă avantajul că nu necesită o aparatură deosebită deoarece spectrofotometria în vizibil a devenit deja o practică curentă în toate laboratoarele analitice. Metoda este rapidă (durata 30 minute), economică, consumă un singur reactiv (acid percloric) şi este uşor aplicabilă în controlul proceselor de cercetare tehnologică pentru obţinerea lantanidelor.

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C. D., Chimie Generală, 1972, p. 1077
2. SPACU, P., GHEORGHIU, C., STAN, M., BREZEANU, M., Tratat de chimie anorganică, 1978, p. 626
3. BUDANOVA, PINAEVA, J. Anal. Him. **20**, 1965, p. 320
4. POPA, Gr., MOLDOVEANU, S., Analiza chimică cu reactivi organici, 1969, p. 144
5. RINEHART. Anal. Chem., **26**, 1954, p. 1820.
6. PIATNIKI, GAVRILOVA, J. Anal. Him. **25**, 1970, p. 445
7. HOLLEK, HARTINGER, ECKARDT, Angew. Chem., **65**, 1953, p. 347
8. MOELLER, TECOTZKY. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 2649.
9. ZELINSKI, PYACI, J. Anal. Him. **25**, 1970, p. 2342
10. CULLEN, Anal. Chem. **36**, 1964, p. 221
11. ZAPICOVSKII, SADOVA, J. Anal. Him. **16**, 1961, p. 29
12. STANLEY, E., KINNEBERG, VARGA, Anal. Chem. **38**, 1966, p. 1363
13. MIŞENKO, LAYER, EFRINŞINA, POLUEKTOV, Ukh. Khim. Zh. **31**, 1965, p. 1187
14. KOLTHOFF, ELVING, SANDELL, Treatise on Analytical Chemistry, 8, 104,
15. IZUMA, K., Talanta, **15**, 1968, p. 864
16. DANEELS, D. L., MASSART, J. HOSTE, J. Chromat., **18**, 1965, p. 144
17. VIRTANEN, KIVOLO, Lab. Phys. Chem., Tehn. Univ. Otaniemi, Finlanda, 1968, p. 184
18. MOELLER, KREMERS, Ing. Eng. Chem. Anal., **17**, 1945. p. 798
19. STEWART, KATO, Anal. Chem. **30**, 1958, p. 164
20. HOLLECK, HARTINGER. Angew. Chem., **67**, 1955, p. 648
21. MOELLER, BRANTHLEY, Anal. Chem., **22**, 1950, p. 433

Intrat în redacţie 10.VI.1981

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A 4-FENIL — 3-TIOSEMICARBAZIDEI

BREVET R.S.R. nr. 73 705

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a 4-fenil-3-tiosemicarbazidei, care se utilizează ca materie primă pentru sinteza 1-fenil-5-mercaptotetrazolului şi a unor medicamente, ca reactiv în chimia analitică sau ca inhibitor de coroziune.

Prin procedeul descris în invenţie, se supune reacţiei fenilditiocarbamatul de amoniu cu o soluţie apoasă de hidrat de hidrazină de concentraţie minimum 25%, în raport molar de 1:2, în prezenţă de soluţie apoasă de concentraţie 2,5 mol./l hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu, fosfat trisodic sau sulfură de sodiu în raport echimolecular, reacţia avînd loc la fierbere, urmată de separarea produsului prin metode în sine cunoscute.

Avantajul invenţiei constă în:

— obţinerea de 4-fenil-3-tiosemicarbazidei cu randament de 50—65%;

— produsul obţinut are o puritate mare (punct de topire 134 — 138°C, faţă de produsul pur cristalizat din alcool cu — 140°C).

Dosar Nr.: 93958 Int. Cl².: CO 7 C 133/02
Data înregistrării: 04.05.1978 Titular: Institutul de cercetări pentru produse auxiliare organice, Mediaş.
Data publicării: 30.03.1980

LUMINIȚA VLĂDESCU
GHEORGHIȚA GROSARIU

Separarea și concentrarea fierului cu rășini schimbătoare de ioni

C.Z. 546.72:661.183.123

În prezenta lucrare au fost studiate influența acidului gallic și a condițiilor de lucru asupra comportării la schimb ionic a fierului, titanului, calciului și magneziului. Pe baza rezultatelor obținute, s-a propus un procedeu de concentrare a fierului și de separare a acestuia de elementele menționate, folosind rășini schimbătoare de anioni.

The influence of gallic acid and operation conditions on the ion exchange behaviour of iron, titanium, calcium and magnesium were studied. Based on the results obtained, it was suggested a concentration process and the separation of iron from the mentioned elements by using anion exchange resins.

В настоящей работе изучалось влияние галловой кислоты и рабочих у ловий на ионообменные свойства железа, титана, кальция и магния. На основе полученных результатов предлагается способ концентрирования железа и его разделения от названных элементов с помощью анионообменных смол.

Prezența fierului în numeroase produse naturale și sintetice, precum și importanța sa economică, au făcut necesară elaborarea unor metode de separare și concentrare a acestuia.

Rășinile schimbătoare de ioni și-au dovedit utilitatea, atît în scopuri preparative, cît și analitice. Eficiența folosirii ioniților în scopuri analitice, crește cînd se lucrează în prezența unor agenți de complexare acizi organici, ca: acid formic [1, 2], acid acetic [3—5], acid tartric [1, 2, 6, 7], acid citric [2, 8—10] acid oxalic [2, 11, 12], acid iminodiacetic [13], acizi din clasa complexonilor [14—22], aminoacizi [23—28], acid ascorbic [29—31].

În această lucrare, pe baza studierii influenței acidului gallic și a condițiilor de lucru asupra comportării la schimb ionic a fierului și a altor elemente, se propune un procedeu de concentrare a fierului și de separare a acestuia de titan, calciu și magneziu, folosind rășini schimbătoare de ioni.

Partea experimentală

Materiale și aparate

În cadrul acestei lucrări au fost folosite următoarele materiale și aparate:

— rășina schimbătoare de cationi puternic acidă, Amberlite IR-120;

— rășina schimbătoare de anioni puternic bazică, Vionit AT-1;

— soluții cu titru cunoscut ale ionilor Fe^{3+}, TiO^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+};

— soluții apoase și metanolice de acid gallic 10^{-3} M și 10^{-2} M;

— soluții de HCl 0,5—4 M, $HClO_4$ 1—2 M, H_2SO_4 0,05 M, H_2O_2 3%, clorhidrat de hidroxilamină 20%, *o*-fenantrolină 0,5%, KSCN 10%, Eriochrom negru T 1%;

— soluții-tampon apoase și metanolice de amoniac — clorură de amoniu;

— alcool metilic;

— spectrofotometru SPEKOL Carl Zeiss-Jena;

— *p*H-metru MV 84 Clamann & Grahnert.

Determinarea cantitativă a ionilor studiați a fost făcută spectrofotometric, folosind următorii reactivi: *o*-fenantrolina [32] și tiocianatul de potasiu [33] pentru fier, acidul cromotropic pentru titan [34] și Eriochrom negru T pentru magneziu și calciu [35].

Experiențele de schimb ionic au fost realizate în coloane de sticlă de 15 cm lungime și cu diametrul de 1 cm, prevăzute cu robinet la partea inferioară și cu o pîlnie cu șlif, la partea superioară. În coloană s-a introdus rășină schimbătoare de ioni purificată și activată în forma ionică Cl^- pentru anionit și respectiv H^+ pentru cationit, sub acțiunea unei soluții de acid clorhidric, urmată de spălare cu apă distilată pînă la reacție negativă pentru ionii Cl^-.

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-a studiat influența tipului și a formei ionice a rășinii,

Dr. chim. LUMINIȚA VLĂDESCU, chim. GHEORGHIȚA GROSARIU, Institutul politehnic — București; Facultatea de tehnologie chimică.

a concentrației soluției de acid gallic, a *p*H-ului și a solventului asupra comportării la schimb ionic a fierului, titanului, calciului și magneziului.

Folosirea rășinii schimbătoare de cationi în soluție apoasă

În scopul studierii influenței formei ionice a rășinii schimbătoare de cationi și a *p*H-ului asupra comportării la schimb cationic a fierului în prezență de acid gallic, s-a folosit o rășină schimbătoare de cationi puternic acidă în formele ionice H^+ și NH_4^+; s-a lucrat cu soluții de acid gallic de concentrații 10^{-3} M și 10^{-2} M și *p*H cuprins între valorile 1,5—8,0.

Pentru fiecare valoare de *p*H, s-au trecut prin coloana cu rășină în forma ionică aleasă, probe ce conțineau cantități cunoscute de fier (III) în prezență de acid gallic de concentrație și *p*H stabilite. S-a spălat rășina cu soluție de aceeași concentrație de agent complexant și *p*H, ca și proba (soluție de lucru). Efluentul, colectat în cilindrii gradați, după trecerea probei prin coloană și spălarea rășinii cu soluție de lucru, a servit pentru determinarea fierului nereținut de către cationit. Cantitatea de fier fixat în rășină, în condițiile de lucru, a fost determinată după eluarea acestuia cu HCl 4 M.

Tabelul 1

COMPORTAREA FIERULUI LA SCHIMB CATIONIC ÎN PREZENȚĂ DE ACID GALLIC

Rășina		Acid gallic		Fe (III)		
					determinat	
tip	forma ionică	*p*H	conc. M	introdus mg	în rășină, mg	în soluție, mg
Amberlite IR 120	H^+	1,5	10^{-2}	0,506	0,340	0,160
	NH_4^+	1,5	10^{-2}	0,506	0,295	0,210
	H^+	3,6	10^{-2}	0,506	0,312	0,190
	NH_4^+	3,6	10^{-2}	0,506	0,240	0,262
	NH_4^+	5,6	10^{-2}	0,506	0,120	0,383
	NH_4^+	8,0	10^{-2}	0,506	—	0,505
	NH_4^+	8,0	10^{-3}	0,506	—	0,503

Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 1 arată că, indiferent de forma ionică a rășinii schimbătoare de cationi, cînd *p*H-ul soluției este acid, fierul este parțial reținut în rășină și parțial trece în soluție. Cu cît *p*H-ul crește, cantitatea de fier rămasă în soluție este mai mare, iar la *p*H bazic fierul se regăsește integral în efluent, chiar cînd se lucrează cu concentrații mai mici de acid gallic.

Folosirea rășinii schimbătoare de anioni în soluție apoasă

S-a lucrat cu rășina schimbătoare de anioni puternic bazică, Vionit AT-1 în formele ionice Cl^- și gallat. Acidul gallic a fost fixat în rășina aflată inițial în forma Cl^-, prin trecerea prin coloană a unei soluții de acid gallic 10^{-2} M, pînă s-a obținut proba negativă pentru ionul Cl^-.

În scopul stabilirii comportării fierului (III) la schimb anionic în prezență de acid gallic, s-au trecut prin coloana cu anionit probe ce conțineau cantități cunoscute de fier (III), diferite concentrații de acid gallic, la *p*H 5,6 sau 8. După spălarea rășinii cu soluție de lucru, s-au determinat cantitățile de fier din rășină și din soluția-efluent.

După cum se vede din tabelul 2, în cazul folosirii unei rășini schimbătoare de anioni, în mediu acid, fierul se repartizează între rășină și soluție, iar în mediu bazic este fixat integral în rășină.

În cazul în care toate grupările ionice fixe ale rășinii sînt neutralizate de acid gallic, fierul este

Tabelul 2

COMPORTAREA FIERULUI LA SCHIMB ANIONIC ÎN PREZENȚĂ DE ACID GALLIC

Rășina		Acid gallic		Fe (III)		
					determinat	
tip	forma ionică	*p*H	conc. M	introdus mg	în rășină mg,	în soluție, mg
Vionit AT-1	Cl^-	5,6	10^{-2}	0,506	0,380	0,128
	Cl^-	8,0	10^{-2}	0,506	0,508	—
	Cl^-	8,0	10^{-3}	0,506	0,503	—
	AG	8,0	10^{-2}	0,506	0,504	—
	AG	5,9	10^{-2}	0,506	0,509	—
	AG	—	—	0,506	0,502	—

fixat în rășină, chiar din soluții slab acide, precum și în absența acidului gallic din probă, ceea ce indică o afinitate mare a reactivului pentru ionii Fe^{3+}, precum și existența unor condiții favorabile de formare a anionului complex în rășină.

Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni în soluții metanolice

Pentru a stabili influența alcoolului metilic asupra comportării fierului la schimb ionic, s-a lucrat atît cu rășina schimbătoare de cationi puternic acidă în forma ionică NH_4^+, cît și cu rășina schimbătoare de anioni puternic bazică în forma ionică Cl^-.

Rășinile au fost pretratate cu soluție de alcool metilic 90%. S-au trecut prin rășină probe conținînd cantități cunoscute de Fe(III), acid gallic 10^{-2} M și *p*H* 8,7 [36], determinîndu-se de fiecare dată cantitățile de fier din rășină și din soluție.

Rezultatele din tabelul 3 arată că din soluție de acid gallic preparată în alcool metilic 90% și tamponată la *p*H* 8,7, fierul este complet reținut, atît în rășini schimbătoare de anioni, cît și în rășini schimbătoare de cationi.

Stabilirea condițiilor de eluare a fierului din rășină

Pentru determinarea cantitativă a fierului fixat în rășinile schimbătoare de ioni, în condițiile de lucru studiate, a fost necesară stabilirea eluentului potrivit.

În cazul în care fierul a fost reținut în rășina schimbătoare de cationi, s-a constatat că, indiferent de condițiile în care s-a făcut fixarea, el poate fi eluat cu soluție de HCl 4 M.

Lucrul cu rășini schimbătoare de anioni a arătat reținerea deosebit de puternică a fierului în anionit, în prezența acidului gallic. După cum se vede din tabelul 5, fierul nu a putut fi eluat cu soluții de HCl 0,5—4 M, a fost eluat parțial cu soluție de $HClO_4$ 1 M și a ieșit din anionit sub acțiunea unui volum mare de $HClO_4$ 2 M. S-a constatat că fierul poate fi eluat rapid prin distrugerea complexului fixat în rășină, în urma reducerii fierului (III) cu hidroxil-

amină, cînd se formează ioni Fe^{2+}, care sub acţiunea *o*-fenantrolinei formează un cation complex stabil şi colorat, exclus de către anionit şi care serveşte şi la determinarea cantitativă a fierului prin măsurarea absorbţiei soluţiei — efluent.

Influenţa acidului gallic asupra comportării la schimb ionic a titanului, calciului şi magneziului

În continuare s-a studiat influenţa tipului şi formei ionice a răşinii, a *p*H-ului (*p*H*-ului) şi a concentraţiei de alcool metilic asupra comportării la schimb ionic a titanului, calciului şi magneziului.

În acest scop, s-au trecut pe rînd, cantităţi cunoscute din fiecare dintre ionii menţionaţi în condiţii de lucru stabilite, prin răşina schimbătoare de ioni aflată într-o anumită formă ionică. S-a spălat răşina cu soluţia de lucru şi s-au determinat cantităţile din fiecare ion, reţinute în răşină şi aflate în efluent.

S-a constatat că magneziul şi calciul pot fi eluate din răşinile schimbătoare de ioni cu HCl 2 M.

În cazul titanului eluarea a fost parţială cu HCl 4 M şi totală cu $HClO_4$ 2 M, din răşini schimbătoare de anioni; titanul părăseşte cationitul sub acţiunea HCl 4 M.

Tabelul 3

COMPORTAREA LA SCHIMB IONIC A FIERULUI ÎN SOLUŢIE METANOLICĂ, ÎN PREZENŢĂ DE ACID GALLIC

Răşina		MeOH conc. % v/v	*p*H*	Fe(III)		
				introdus în probă, mg	determinat	
tip	forma ionică				în răşină, mg	în soluţie, mg
Amberlite IR-120	NH_4^+	90	8,7	0,506	0,464	0,040
Vionit AT-1	Cl^-	90	8,7	0,506	0,505	—

Rezultatele privind comportarea elementelor Ti(IV), Ca(II) şi Mg(II) la schimb ionic sînt prezentate în tabelul 4. Ele arată o comportare analoagă fierului. Singura deosebire o constituie excluderea de către cationit a titanului din soluţii metanolice de acid gallic, ceea ce indică o stabilitate mai mare a combinaţiei complexe a acestui ion, decît a fierului, cu acid gallic.

Aplicaţii

Pe baza rezultatelor experimentale obţinute, se poate trage concluzia că acidul poate fi folosit ca agent de complexare pentru fixarea puternică a fierului într-o răşină schimbătoare de anioni, realizîndu-se astfel atît concentrarea ionilor Fe^{3+} din soluţii diluate, cît şi separarea acestui ion de unele elemente, ca: magneziu şi calciu.

În tabelul 6 sînt prezentate rezultatele obţinute prin folosirea unei răşini schimbătoare de anioni şi a acidului gallic pentru concentrarea şi determinarea fierului din soluţii diluate.

Deoarece titanul prezintă aceeaşi comportare la schimb ionic ca şi fierul în prezenţă de acid gallic, a fost necesară folosirea unor agenţi specifici pentru eluarea selectivă a ionilor fixaţi sub formă de combinaţii complexe într-o răşină schimbătoare de anioni.

În scopul aplicării acestei metode pentru determinarea cantitativă a fierului din probe de rutil sintetic, s-a preparat o răşină schimbătoare de ioni cu grupări active provenite de la acid gallic, prin trecerea printr-o coloană cu răşină schimbătoare de anioni puternic bazică Vionit AT-1 în forma ionică Cl^-, a unei soluţii 10^{-2} M de acid gallic pînă s-a obţinut proba negativă pentru ionii Cl^-.

Un volum exact măsurat dintr-o soluţie obţinută prin dezagregarea unei probe de rutil sintetic a fost trecut prin coloana cu răşină astfel preparată şi s-a spălat coloana cu soluţie de acid gallic 10^{-2} M şi apoi cu apă distilată. Fierul a fost eluat cantitativ cu soluţie de hidroxilamină şi *o*-fenantrolină şi s-a

Tabelul 4

COMPORTAREA LA SCHIMB IONIC A ELEMENTELOR Ti(IV), Ca(II) ŞI Mg(II) ÎN PREZENŢĂ DE ACID GALLIC

Răşina		*p*H	*p*H*	MeOH, % v/v	Ti (IV)			Ca (II)			Mg (II)		
					introdus, mg	determinat		introdus, mg	determinat		introdus, mg	determinat	
tip	forma ionică					*R*, mg	*S*, mg		*R*, mg	*S*, mg		*R*, mg	*S* mg.
Amberlite IR 120	H^+	3,6	—	—	0,248	0,150	0,098	—	—	—	—	—	—
		5,6	—	—	0,248	0,169	0,079	—	—	—	—	—	—
	NH_4^+	5,6	—	—	0,248	0,074	0,172	0,400	0,382	0,014	0,123	0,110	0,015
		8,0	—	—	0,248	—	0,250	0,400	—	0,402	0,123	—	0,124
			8,7	90	0,248	—	0,250	0,400	0,398	—	0,123	0,125	—
	Cl^-	8,0	—	—	0,248	0,250	—	0,400	0,397	—	0,123	0,125	—
Vionit AT-1	AG	—	—	—	0,124	0,122	—	—	—	—	—	—	—
	Cl^-		8,7	90	0,248	0,251	—	0,400	0,398	—	0,123	0,125	—

NOTĂ: notaţiile din tabel au următoarea semnificaţie: *R* = faza răşină, *S* = faza soluţie

Tabelul 5

STABILIREA CONDIȚIILOR DE ELUARE DIN RĂȘINA SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

Element cantitate fixată în rășină, mg	Cantitate element eluat, mg	Eluant						Hidroxilamină o-fenantrolina
		HCl				$HClO_4$		
		0,5 M	1 M	2 M	4 M	1 M	2 M	
Fe (III) 0,506		—	—	—	—	0,320	0,500	0,508
Ca (II) 0,400		—	—	0,404		0,394		—
Mg(II) 0,240		—	—	0,245		0,237		—
Ti (IV) 0,248		—	—	—	0,165	—	0,246	—

Tabelul 6

REZULTATELE DETERMINĂRII FIERULUI (III) DIN SOLUȚII DILUATE, DUPĂ CONCENTRAREA CU AJUTORUL RĂȘINII SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

Fe (III)			
Inițial		Final	
cantitate, mg	volum, cm^3	cantitate, mg	volum, cm^3
0,560	100	0,559	25
0,124	100	0,120	25
0,056	100	0,053	25
0,056	1000	0,054	25

Tabelul 7

REZULTATELE DETERMINĂRII FIERULUI DIN PROBE DE RUTIL SINTETIC

Rutil sintetic		Conținutul de fier			
		procedeul de schimb ionic		determinare cu o-fenantrolină	
tip	cantitate, g	g	%	g	%
A	0,4950	0,0138	2,8	0,0108	2,18
B	0,4875	0,0138	9,0	0,0101	8,22

determinat prin măsurarea absorbanței soluției efluent. În final, s-a eluat titanul cu H_2SO_4 0,05 M — H_2O_2 3% care a fost dozat spectrofotometric prin măsurarea absorbanței efluentului colectat la balon cotat.

Rezultatele aplicării acestei metode pe soluții obținute prin dezagregarea unor probe de rutil sintetic sînt redate în tabelul 7.

Concluzii

Fierul și titanul pot fi fixate cantitativ, deosebit de puternic într-o rășină schimbătoare de anioni în prezență de acid gallic.

O rășină schimbătoare de anioni tratată cu acid gallic, devine un mijloc eficient de concentrare a fierului din soluții diluate.

Fierul reținut într-o rășină schimbătoare de anioni sub forma combinației complexe cu acidul gallic, poate fi eluat selectiv cu *o*-fenantrolină, după reducere cu hidroxilamină, efluentul servind pentru determinarea cantitativă a fierului, prin măsurarea absorbanței sale.

Prin procedeul descris s-a realizat concentrarea fierului din soluții diluate, precum și determinarea conținutului de fier din două probe de rutil sintetic.

Bibliografie

1. MOSHIM, Q., VORSHNEY, K. G., Anal. Chem., **45**, 1973, p. 2433.
2. QURESHI, M., RATHORE, H. S., Anal. Chem. **47**, 1975, p. 1710
3. JHA, S. K., DE CORTE, F., HOSTE, J., Anal. Chim. Acta, **62**, 1972, p. 163
4. HALL, F. M., BRYSTON, A., Anal. Chim. Acta, **24**, 1961, p. 138
5. VAN DEN WINKEL, DE CORTE, F., Anal. Chim. Acta, **61**, 1971, p. 241
6. TODOROVA, M. G., DODOVA, L. I., Dokl. Bolg. Acad. Nauk, **25**, 1972, p. 10
7. MORIE, G., SWEET, T., J. Chromatog., **16**, 1964, p. 201.
8. TODOROVA, B., DODOVA, N. L., C. R. Acad. Bulg. Sci., **25**, 1972, p. 138
9. SUSAROVA, Z. P., GRABECHNK, YR., O., Zh. Prikl. Khim., **44**, 1971, p. 1560
10. ZAGORKEV, B., DODOVA, E., Anal abstr., **9**, 1962, p. 2755
11. LADZINSKA — KULINSKA, H., Zczyty Nonkowe Politechniki Lodzkie , Chemia, z., **10**, 1961, p. 36.
12. STRELOW, F. W., WIENERT, C. H., Chem. Abstr., **78**, 1973, p 20594
13. MACHALEK, V., MICKA, Z., Collect. Czech. Chem. Commun., **38**, 1973, p. 2370
14. TOBIA M. K., MILAD, N. E., J. Agric. Food. Chem., 1958, p. 6358,
15. ZHUKOVA, M. P., FEMYAKIN, F. M., Chem. Abstr., **80**, 1974, 33458
16. RIABCIKOV, D. I., PALI, D., Zh. Anal. Khim., **15**, 1960, p. 88
17. GOLOVATI, R. N., Chem. Abstr., **52**, 1958, 19699
18. ZURGELOVA, D., SIXTA, V., Chem. Abstr., **76**, 1972, 104217.
19. SULCEC, Z., POVONDRA, P., Chem. Abstr., **78**, 1973, 34490
20. ZUKRIGELOVA, M., SULCEK, Z., POVONDRA, P., Collect. Czech. Chem. Commun, **37**, 1972, p. 560
21. ZAGORKEV, B., Chem. Anal. (Warsaw), **17**, 1972, p. 973
22. SIXTA, V., SULCEK, Z., Collect. Czech. Chem. Commun., **97**, 1972 p. 88
23. PERRIN, D. D., J. Soc. Chem. 1959, p. 290
24. POPA, Gr., VLĂDESCU, L., PREDA, E., Rev. Chim. **28**, 1977, p. 582
25. CHRSITOVA, B., IVANOVA, Z., FRESENIUS' Z. Anal. Chem., **253**, 1971, p. 184
26. NISHIIDO, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, p. 3017
27. VLĂDESCU, L., COSTACHE, M., Rev. Roumaine Chim., 23, 1978, p. 1553
28. VLĂDESCU, L., COSTACHE, M., Rev. Chim. (București), **27**, 1976, p. 1093
29. KORKISCH, J., FARAG, A., Mikrochim., Acta, **5**, 1958, p. 659
30. KORKISCH, J., Z. Anal. Chem., **178**, 1960, p. 39
31. VLĂDESCU, L., DRICU, G., Rev. Chim. (București), **27**, 1976, p. 802
32. MARGERUM, B., BANKS, C. V., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 200
33. ZIMMERMANN, M.,,,Photometric Metal and Water Analysis'', M.B.H. Stuttgard, secțiunile B-b 6/1 (61) și 6/2 (61), 1962
34. KLINGER, P., KOCH, W., BLOCSCHZIK, G., Angew. Chem., **53**, 1940, p. 537
35. AUBARY, E., HARVEY, Y., M., Anal. Chem. **25**, 1953, p. 498
36. LUCA, C., ENEA, O., ,,Determinarea constantelor analitice. Metode electrometrice și optice'', Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 399

Intrat în redacție: 27.VII.1981

RADU Z. TUDOSE
CRISTIAN ZĂINESCU

Evaporatoare cu film subțire agitat mecanic*

C.Z. 66.048.54

Aparatele peliculare oferă un răspuns atrăgător la exigențele impuse de operațiile chimice cele mai complexe, adică acelea care implică un transfer simultan de căldură și de masă. Interesul pentru evaporatoarele cu film subțire agitat mecanic este reflectat și de numărul foarte mare de realizări industriale. Stadiul actual al cercetărilor teoretice este încă sărac în concluzii aplicative, dar autorizează un calcul de dimensionare acceptabil, în mod egal, pentru proiectanți și pentru beneficiari.
Lucrarea de față este concepută cu scopul de a furniza un ansamblu de informații din domeniul aplicațiilor filmului subțire. Se face o trecere în revistă a tipurilor constructive de aparate existente și, totodată, se prezintă descrierea și modul de calcul al evaporatoarelor cu benzi spirale, utilaje de concepție românească.

Thin film evaporators offer an attractive solution to the most complex chemical operations involving a simultaneous heat and mass transfer. The present state of the theoretical, investigations is rather poor in practical conclusions but allows the dimensional calculation acceptable both for designers and users. The paper supplies some information on the applications of thin film evaporators. The constructive types of the existing evaporators are presented as well as the description and calculation method for the spiral band evaporators of Romanian conception.

Пленочные аппараты отвечают в большой степени высоким требованиям, предъявляемым самыми сложными химическими операциями, таким как одновременная передача тепла и массы. Интерес к испарителям с тонкой, механически перевешиваемой пленкой отражается в очень большом числе промышленных аппликаций. Современное состояние теоретических исследований страдает еще от практических выводов, однако оно позволяет проводить удовлетворительный для проектировщиков и производственников расчет. Настоящая работа разрабатывалась с целью предоставить целью информацию об областях применения тонкой пленки. Делается обзор конструкционных разновидностей существующих аппаратов и, одновременно, описываются конструкция и способ расчета испарителей со спиральными лентами, разработанных в Румынии.

În multe operații ale ingineriei chimice evaporarea, fenomen pur fizic, este însoțită și de o degradare a compoziției chimice a mediului de lucru, ca urmare a acțiunii prelungite sau local prea intense a temperaturii. Au loc reacții de descompunere sau de polimerizare, cu formare de produse nedorite, care alterează calitatea substanțelor finale și impun operații suplimentare de purificare. Două metode, utilizate separat sau simultan, permit preîntîmpinarea acestor inconveniente. Prima, întrebuințată de mult timp, constă în a coborî temperatura de lucru, prin realizarea operației sub vid. Cea de-a doua metodă vizează reducerea duratei de solicitare termică, pentru evitarea apariției eterogenităților. Aceasta implică imediat obligația de a realiza în aparate transferuri termice rapide și eficiente. La aceste exigențe vine să răspundă tehnologia filmului subțire.

În ordine cronologică, aparatele statice cu film descendent au fost primele folosite ca evaporatoare.

* Lucrare prezentată la simpozionul „Proiectarea, fază importantă în introducerea tehnologiilor moderne, reducerea consumurilor energetice și de materiale în instalațiile industriei chimice", 31 octombrie — 1 noiembrie 1980, Iași.

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. CRISTIAN ZĂINESCU— Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

Ele constau din fascicole tubulare verticale, în care lichidul de evaporat este introdus pe la partea superioară şi se scurge gravitaţional sub formă de film subţire în interiorul tuburilor [1—4]. Simplitatea acestor utilaje a impus perfecţionarea treptată a lor, în special în ceea ce priveşte modul de distribuţie a lichidului pe suprafaţa încălzită sau crearea de turbulenţă suplimentară prin diverşi promotori statici [5, 6].

Insuficienţele inerente ale curgerii libere, care derivă din pricina slabelor forţe motrice care cauzează această curgere, adică gravitaţia, se răsfrîng şi asupra performanţelor evaporatoarelor cu film descendent. O acţiune mecanică auxiliară asupra lichidului, judicios aleasă, a stat la baza concepţiei aparatelor cu film agitat, care se întîlnesc astăzi într-o mare varietate constructivă.

La evaporatoarele cu film ascendent, agitarea se realizează prin rotirea suprafeţei încălzite, care este de formă conică, lichidul etalîndu-se în formă de peliculă prin efect centrifugal. Construcţiile cu conuri multiple, etajate [7] sau coaxiale [8], au menirea de a îmbunătăţi performanţele acestor aparate.

De concepţie diferită sînt evaporatoarele cu film descendent, la care suprafaţa încălzită este fixă, agitarea lichidului realizîndu-se prin acţiunea unor rotoare interioare [9—12]. La aparatele în care extremitatea rotorului intră în contact cu peretele încălzit, uzura abrazivă şi contaminarea produsului tratat sînt efecte inevitabile. Ele se utilizează, cu precădere, în operaţiile cu lichide foarte vîscoase sau la care evaporarea este însoţită şi de cristalizare. Gradul de concentrare nu are nici o limită şi poate fi atinsă chiar uscarea completă a produsului final. Se utilizează rotoare cu raclete elastice dispuse tangenţial pe un corp cilindric, rotoare cu palete articulate, care evită posibilitatea gripării, sau rotoare cu dispozitive de fricţiune ghidate, contactul cu peretele realizîndu-se graţie forţei centrifuge. Evaporatoarele al căror

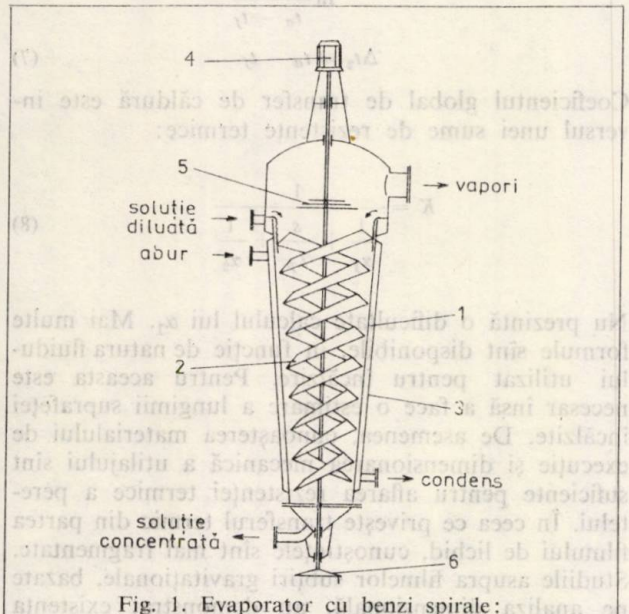


Fig. 1. Evaporator cu benzi spirale:
1 — corp tronconic; *2* — rotor; *3* — cămaşă de încălzire; *4* — grup acţionare; *5* — separator de picături; *6* — roată de mînă.

rotor afectează numai filmul de lichid sînt mai frecvent întîlnite. Se utilizează două tipuri distincte: evaporatoare cu palete pendulare şi evaporatoare cu palete fixe. Din ultima categorie face parte şi evaporatorul cu benzi spirale, care va fi descris în continuare.

Schema unui evaporator cu benzi spirale [13] este prezentată în figura 1. El constă, în esenţă, dintr-un corp tronconic încălzit la exterior, pe care lichidul, introdus pe la partea superioară, deversează şi se scurge sub formă de film subţire. Agitarea se realizează cu un rotor de înălţime egală cu a suprafeţei încălzite şi cu aceeaşi conicitate. Rotorul, alcătuit dintr-un arbore vertical pe care sînt montate una sau mai multe benzi spirale, este un ansamblu echilibrat dinamic iar, prin posibilitatea deplasării axiale, distanţa între extremitatea sa şi perete poate fi reglată în timpul funcţionării. Suprafaţa benzilor spirale este înclinată în raport cu planul orizontal cu un unghi θ, care poate fi ales după dorinţă. Concentratul este colectat pe la partea inferioară, în timp ce vaporii sînt refulaţi în contracurent, după ce traversează, în prealabil, un separator de spumă şi picături.

Extremitatea benzilor spirale afectează filmul de lichid, împiedicînd curgerea liberă în direcţie axială. Acest lucru se petrece chiar dacă lichidul nu umple complet intervalul, datorită măturării valurilor care se formează în timpul curgerii peliculare. Absenţa contactului dintre perete şi rotor permite funcţionarea la turaţii oricît de mari. Agitarea lichidului se efectuează într-o manieră succesională. Extremitatea unei benzi spirale, care creează o viteză periferică alcătuită dintr-o componentă ascensională şi una tangenţială, antrenează în amonte un volum de lichid în formă de buclă, reînoit în permanenţă. Imediat în spatele benzii se formează o zonă puternic turbulentă, în care lichidul păstrează o grosime constantă, egală cu distanţa dintre perete şi rotor. Apoi turbulenţa se amortizează, în această ultimă zonă configuraţia amintind pe aceea a curgerii peliculare libere. Cele trei zone ale filmului se repetă, turbulenţa producîndu-se la intervale regulate, pe toată suprafaţa măturată de rotor.

Această acţiune a benzilor spirale conduce la o curgere, în ansamblu descendentă, extrem de complexă. Existenţa concomitentă a componentelor tangenţiale şi ascensionale ale vitezei periferice va produce o agitare mai intensă decît aceea realizată de rotoarele cu palete longitudinale. Ca primă consecinţă, riscul degradărilor termice este diminuat, iar aparatul va permite durate mai mari de staţionare a lichidului pe suprafaţa încălzită. Pentru a ilustra în continuare posibilităţile evaporatorului cu benzi spirale, comparativ cu performanţele deja realizate de aparatele cu palete fixe longitudinale, este necesar de a face o distincţie între conceptul de timp de trecere prin aparat şi acela de timp de staţionare pe suprafaţa încălzită.

Timpul de trecere poate fi definit prin raportul între debitul de alimentare şi volumul de lichid existent în aparat la un moment dat [2]. Această ultimă mărime ar putea fi uşor corelată cu o grosime constantă a filmului de lichid. S-a văzut însă că, prin acţiunea rotorului, geometria filmului se modifică neîn-

cetat şi, de asemenea, dinamica curgerii este instabilă ca urmare a variaţiilor instantanee de intensitate a turbulenţei. Această observaţie este suficientă pentru a deosebi noţiunea de grosime a filmului agitat mecanic de semnificaţia care i se atribuie la curgerile pur gravitaţionale. Se remarcă faptul că, în aparatele cu film agitat, nu întregul volum de lichid participă la transferul de căldură pelicular. Un exemplu îl constituie lichidul antrenat în faţa paletelor, pe timpul cînd se găseşte în această ipostază. Necesitatea utilizării teoriei filmului subţire în aprecierea transferului termic ne obligă însă a conserva noţiunea de film omogen şi în cazul aparatelor cu agitare. Ar trebui astfel să definim o grosime fictivă a lichidului. Această problemă scapă încă mijloacelor analitice actuale. În plus, s-a constatat experimental că valoarea acestei mărimi depinde foarte mult de tipul constructiv al aparatului [2].

La aparatele cilindrice, lipsa exagerată a solventului în produs poate compromite curgerea în partea de jos a utilajului. Deci, gradul de concentrare trebuie redus în consecinţă. În plus, timpul de trecere nu poate fi variat decît între limite înguste, acţionînd fie asupra debitului de alimentare, fie asupra turaţiei rotorului, ambele metode fiind incomode. Amplasarea unui inel de reţinere la partea inferioară a suprafeţei cilindrice a mărit sensibil timpul de trecere şi a permis totodată creşteri ale raportului de evaporare [14]. La aceste construcţii grosimea medie a lichidului suferă modificări însemnate cu lungimea de curgere. Prin aceasta, deşi continuitatea alimentării şi evacuării este asigurată, avansul fazei lichide nu se mai efectuează cu o viteză uniformă şi anumite fracţiuni de debit vor staţiona mai mult decît altele.

Remedierea acestor inconveniente s-a realizat prin construirea de corpuri de încălzire tronconice. Deplasarea axială a rotorului permite a se regla spaţiul dintre palete şi perete şi, prin aceasta, timpul de trecere în aparat. În evaporatoarele convenţionale cu palete longitudinale, grosimea efectivă a filmului nu poate fi sporită decît, cel mult, prin modificarea turaţiei. S-a verificat faptul că o creştere a debitului de alimentare conduce doar la mărirea valurilor în formă de buclă, fără a influenţa grosimea ce participă efectiv la transferul termic în film [2]. La evaporatoarele cu benzi spirale, graţie componentei ascensionale a vitezei periferice, distribuţia forţată a lichidului va afecta grosimea efectivă a filmului într-o măsură mult mai mare.

Timpul scurt de staţionare a lichidului pe suprafaţa încălzită implică obligativitatea realizării unui transfer termic foarte intens. Se poate spune că există o proporţionalitate inversă între timpul de staţionare şi fluxul de căldură cerut de procedeu. Deci, transferul termic reprezintă elementul determinant în dimensionarea evaporatoarelor cu film subţire.

Calculul termic

Aparatul poate fi asimilat, în principiu, cu un schimbător de căldură. Suprafaţa de schimb termic va fi dată de relaţia:

$$S = \frac{Q}{K\Delta t} \tag{1}$$

Cantitatea totală de căldură poate fi privită ca o sumă între cantitatea de căldură necesară încălzirii soluţiei şi cantitatea de căldură necesară pentru evaporare,

$$Q = Q_1 + Q_2 \tag{2}$$

unde:

$$Q_1 = G_0 c(t_f - t_0) \tag{3}$$

$$Q_2 = G_0 r \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) \tag{4}$$

În scopul reducerii dimensiunilor aparatului, în măsura în care procedeul o permite, se recomandă ca soluţia să fie introdusă în evaporator la o temperatură cît mai apropiată de temperatura de fierbere.

Calculul coeficientului global de transfer termic şi definirea diferenţei medii de temperatură constituie probleme delicate în cazul aparatelor cu agitare. Marea varietate constructivă exclude posibilitatea găsirii unor relaţii aplicabile în toate cazurile, cele două mărimi depinzînd foarte mult de tipul şi dimensiunile utilajului. Pentru evaporatoarele cu palete fixe longitudinale, G r e s z [15], pe baza experienţei de proiectare a firmei Chemimas, defineşte o diferenţă medie de temperatură proporţională cu diferenţele caracteristice schimbului de căldură pentru încălzirea lichidului şi pentru evaporare, dar şi cu cantităţile de căldură cedate,

$$\Delta t = \frac{Q_1}{Q}\Delta t_1 + \frac{Q_2}{Q}\Delta t_2 \tag{5}$$

unde:

$$\Delta t_1 = \frac{(t_a - t_0) - (t_a - t_f)}{\ln \dfrac{t_a - t_0}{t_a - t_f}} \tag{6}$$

$$\Delta t_2 = t_a - t_f \tag{7}$$

Coeficientul global de transfer de căldură este inversul unei sume de rezistenţe termice:

$$K = \frac{1}{\dfrac{1}{\alpha_1} + \dfrac{s}{\lambda_p} + \dfrac{1}{\alpha_2}} \tag{8}$$

Nu prezintă o dificultate calculul lui α_1. Mai multe formule sînt disponibile, în funcţie de natura fluidului utilizat pentru încălzire. Pentru aceasta este necesar însă a face o estimare a lungimii suprafeţei încălzite. De asemenea, cunoaşterea materialului de execuţie şi dimensionarea mecanică a utilajului sînt suficiente pentru aflarea rezistenţei termice a peretelui. În ceea ce priveşte transferul termic din partea filmului de lichid, cunoştinţele sînt mai fragmentate. Studiile asupra filmelor subţiri gravitaţionale, bazate pe analiza dimensională, au demonstrat existenţa unei ecuaţii criteriale de forma:

$$\mathrm{Nu} = C\,\mathrm{Re}^a\,\mathrm{Pr}^b \tag{9}$$

În cazul filmelor agitate, un număr adimensional suplimentar trebuie luat în considerație. Este vorba de numărul Reynolds al agitării [2],

$$\mathrm{Re}_r = \frac{nD^a\rho}{\eta} \tag{10}$$

iar relația criterială va căpăta forma:

$$\mathrm{Nu} = C_1\,\mathrm{Re}^{a_1}\,\mathrm{Pr}^{b_1}\,\mathrm{Re}_r^{e_1} \tag{11}$$

unde constanta C_1 va depinde și de geometria rotorului utilizat. Această procedură a fost exploatată numai pentru aparatele cu palete pendulare [16]. O indicăm ca o posibilitate aplicabilă și în cazul evaporatoarelor cu benzi spirale.

Evaluarea coeficientului individual de transfer termic din partea filmului de lichid se poate face și empiric. În figura 2 se prezintă o nomogramă pentru alegerea preliminară a lui α_2 în funcție de diferența medie de temperatură și de presiunea internă de funcționare [15].

Firma Luwa, a cărei experiență în realizarea evaporatoarelor cu film agitat mecanic depășește trei decenii, recomandă alegerea coeficientului global de transfer de căldură în raport cu destinația utilajului, capacitatea acestuia și natura fluidelor de lucru, inclusiv a agentului termic [14]. Figura 3 reproduce o nomogramă cuprinzînd valorile medii ale lui K, în funcție de cantitatea de concentrat produs pe oră și pe unitatea de suprafață. Definind diferența medie de temperatură prin $\Delta t = \Delta t_2 = t_a - t_f$, calculul suprafeței de schimb termic se poate face în continuare grafic, așa cum este arătat în figura 4.

Dimensionarea geometrică

Suprafața de schimb termic, în cazul evaporatoarelor tronconice, se poate scrie:

$$S = \pi LD \tag{12}$$

Raportul lungime / diametru mediu este o mărime dominantă în dimensionarea geometrică, fiind cuprins între valorile extreme 5 și 8. Pentru aparatele cu palete fixe longitudinale, de capacități moderate, Gresz [15] recomandă alegerea valorilor L/D în funcție de suprafața de schimb termic, așa cum se arată în nomograma din figura 5.

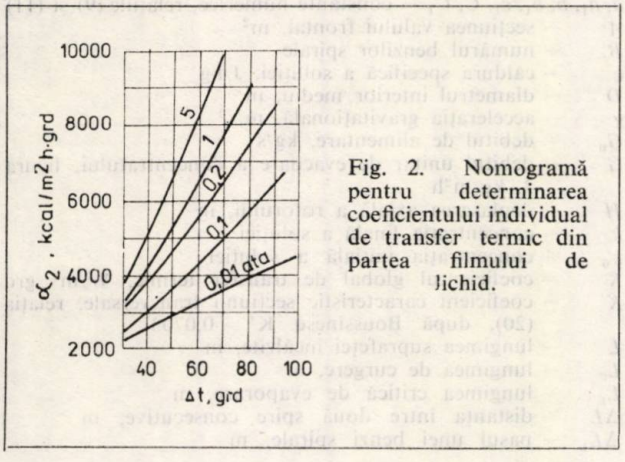


Fig. 2. Nomogramă pentru determinarea coeficientului individual de transfer termic din partea filmului de lichid.

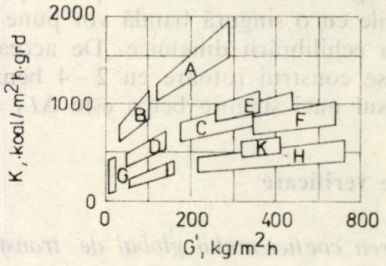


Fig. 3. Nomogramă pentru determinarea coeficientului global de transfer termic.

Încălzire cu abur: *A* — concentrarea soluțiilor apoase; *B* — deshidratarea soluțiilor organice; *C* — distilarea lichidelor organice; *D* — desorbția lichidelor organice; *E* — utilizare ca boiler; *F* — recuperări de solvenți; *G* — dezodorizare;
Încălzire cu ulei sau alte lichide termice: *H* — distilarea lichidelor cu punct de fierbere ridicat; *K* — utilizare ca boiler.

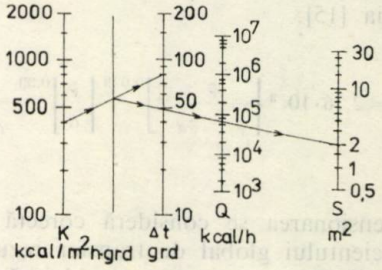


Fig. 4. Determinarea grafică a suprafeței de încălzire.

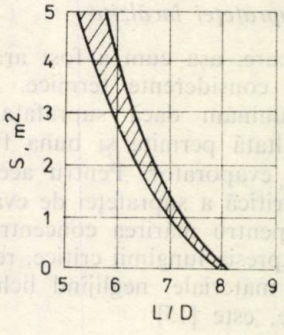


Fig. 5. Nomogramă pentru alegerea raportului L / D.

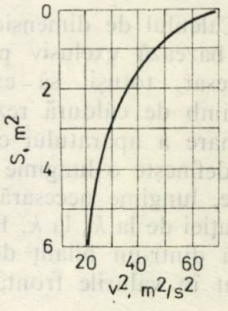


Fig. 6. Nomogramă pentru alegerea vitezei periferice.

Conicitatea corpului de încălzire este redusă, unghiul la vîrf β fiind cuprins în domeniul 4°—8° Ea determină deplasarea axială a rotorului:

$$H = \frac{\delta_{max}}{\sin\frac{\beta}{2}} \tag{13}$$

În mod curent valoarea lui δ_{max} nu depășește 4 mm. Deplasarea axială determină lungimea efectivă de curgere:

$$L_e = L + H \tag{14}$$

Este recomandabil ca dimensiunile geometrice rezultate să fie rotunjite la valori standard.

Distanța între extremitățile a două benzi consecutive ale rotorului se alege în domeniul $\Delta L = 0{,}4 \div 0{,}7\ D$, astfel încît raportul $L/\Delta L$ să fie un

număr întreg. Numărul benzilor spirale poate varia. Construcțiile cu o singură bandă vor pune probleme în privința echilibrării dinamice. De aceea se recomandă a se construi rotoare cu 2—4 benzi spirale. Atunci pasul unei singure benzi este $\Delta L_1 = B\Delta L$.

Calcule de verificare

Verificarea coeficientului global de transfer termic

Cunoașterea lungimii suprafeței încălzite permite corectarea coeficientului α_1. Calculul de rezistență al utilajului supus la presiune exterioară va conduce la aflarea grosimii peretelui. Astfel, și rezistența termică a peretelui poate fi determinată la adevărata sa valoare. Definind fluxul termic unitar $q = Q/S$, coeficientul individual de transfer de căldură din partea filmului de lichid se recomandă a fi verificat cu relația [15]:

$$\alpha_2 = 2{,}76 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\rho}{\rho - \rho_a} r\right]^{0,033} \left[\frac{\rho}{\sigma}\right]^{0,33} \frac{\lambda_p^{0,8} \cdot q^{0,7}}{\eta_l^{0,5} \cdot c^{0,166} \cdot t_f^{0,37}} \quad (15)$$

Dimensionarea se consideră corectă dacă valoarea coeficientului global de transfer rezultat după verificare depășește pe aceea considerată inițial.

Verificarea lungimii suprafeței încălzite

Calculul de dimensionare, așa cum a fost arătat, se bazează exclusiv pe considerente termice. Este necesar, totuși, să examinăm dacă suprafața de schimb de căldură rezultată permite și buna funcționare a aparatului ca evaporator. Pentru aceasta se definește o lungime critică a suprafeței de evaporare, lungime necesară pentru mărirea concentrației soluției de la k_0 la k. Expresia lungimii critice, rezultată dintr-un bilanț de materiale, neglijînd lichidul aflat în valurile frontale, este [15]:

$$L_e = \frac{k - k_0}{kx} \quad (16)$$

unde:

$$x = \frac{\pi D K \Delta t}{r G_0} \quad (17)$$

În prima porțiune a aparatului nu există evaporare și de aceea dimensionarea se consideră corectă dacă $L \geqslant 1{,}15 \div 1\,2\ L_e$.

Verificarea debitului

Caracteristicile geometrice rezultate trebuie să asigure, în condițiile impunerii unei anumite distanțe între perete și extremitatea benzilor spirale, trecerea debitului de lichid alimentat în evaporator. Debitul permis de trecere este o sumă între debitul lichidului care curge sub formă de film cu grosime presupusă constantă și acela al lichidului sub formă de val frontal:

$$V = V_\delta + V_v \quad (18)$$

În cazul evaporatoarelor cu palete fixe longitudinale, s-au găsit expresiile [15]:

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{D\rho\delta_{min}^3 g}{\eta_l} \left[1 - \frac{5}{4}\frac{\delta_{min}}{D}\right] \quad (19)$$

$$V_v = K'\rho \frac{g}{\eta_l} A^2 P \quad (20)$$

Relațiile (19) și (20) pot fi aplicate cu suficientă exactitate în cazul evaporatoarelor cu benzi spirale, cu condiția ca numărul P al paletelor să fie înlocuit cu o mărime echivalentă, corespunzătoare lungimii efectiv măturate de rotor și, de asemenea, înclinării benzilor spirale în raport cu planul orizontal. Adică:

$$P = \frac{\cos\theta}{\Delta L} \sqrt{\pi^2 D^2 + B^2 \Delta L^2} \quad (21)$$

Secțiunea transversală a valurilor în formă de buclă s-a găsit a avea expresia [15]:

$$A = \frac{3{,}8}{\rho g} \sqrt{\frac{G_0 \eta_l}{P}} \quad (22)$$

Buna funcționare a evaporatorului impune, deci, îndeplinirea condiției $G_0 \leqslant \rho \cdot V$

Calculul acționării

Puterea de acționare, în cazul aparatelor cu palete rigide, se poate determina cu relația [15]:

$$N = 5{,}92 \cdot 10^{-2} \frac{L \cdot D \cdot v^2 \cdot \eta_l}{\delta_{min} \cdot \mu} \quad (23)$$

unde viteza periferică a rotorului se recomandă a se alege în funcție de suprafața de schimb termic, așa cum este arătat în nomograma din figura 6. Turația necesară este, deci:

$$n = \frac{60}{\pi} \frac{v}{D} \quad (24)$$

Expresia (23) a fost verificată pentru viscozități cuprinse între 10^{-3} și $5 \cdot 10^{-3}$ Ns/m² și nu include puterea necesară demarării.

Notații

$a, a_1, b, b_1, c_1, C, C_1$ — constante numerice, relațiile (9) și (11)
A — secțiunea valului frontal, m²
B — numărul benzilor spirale
c — căldura specifică a soluției, J/kg
D — diametrul interior mediu, m
g — accelerația gravitațională, m/s²
G_0 — debitul de alimentare, kg/s
G' — debitul unitar de evacuare a concentratului, figura 3, kg/m²h
H — deplasarea axială a rotorului, m
k — concentrația finală a soluției
k_0 — concentrația inițială a soluției
K — coeficientul global de transfer termic, W/m² grd
K' — coeficient caracteristic secțiunii transversale, relația (20), după Boussinesq $K' = 0{,}0703$
L — lungimea suprafeței încălzite, m
L_c — lungimea de curgere, m
L_e — lungimea critică de evaporare, m
ΔL — distanța între două spire consecutive, m
ΔL_1 — pasul unei benzi spirale, m

n — turația rotorului, rot./min
N — puterea de acționare, kW
Nu — $\alpha_2 D/\lambda$, numărul Nusselt
p — presiunea internă de funcționare, ata
P — mărime definită prin relația (21)
Pr — $\eta c/\lambda$, numărul Prandtl
q — fluxul termic unitar, W/m²
Q — cantitatea totală de căldură, W
Q_1 — cantitatea de căldură necesară încălzirii soluției, W
Q_2 — cantitatea de căldură necesară pentru evaporare, W
r — căldura latentă de vaporizare a soluției la presiunea de funcționare, J/kg
Re — $wD\rho/\eta$, numărul Reynolds
Re_r — $nD^2\rho/\eta$, numărul Reynolds al agitării
s — grosimea peretelui, m
S — suprafața de schimb termic, m²
t_0 — temperatura inițială a soluției, °C
t_a — temperatura agentului termic, °C
t_f — temperatura de fierbere a soluției la presiunea de funcționare, °C
$t_m = t_0 + \Delta t$, temperatura medie în evaporator, °C
Δt — diferența medie de temperatură, grd
Δt_1 — diferență de temperatură caracteristică, relația (6), grd
Δt_2 — diferență de temperatură caracteristică, relația (7), grd
v — viteza periferică a rotorului, m/s
V — debitul permis de trecere, m³/s
V_v — debitul lichidului din valurile frontale, m³/s
V_δ — debitul lichidului care curge sub formă de film subțire, m³/s
w — viteza medie a lichidului, m/s
x — mărime definită prin relația (17), m^{-1}
α_1 — coeficientul individual de transfer de căldură din partea agentului termic, W/m²·grd
α_2 — coeficientul individual de transfer de căldură din partea filmului de lichid, W/m²·grd
β — unghiul la vîrf al corpului de încălzire, °
δ — distanța dintre perete și extremitatea rotorului, m
η — viscozitatea soluției la temperatura medie, N·s/m²
θ — unghiul de înclinare a benzilor spirale, °
λ — conductibilitatea termică a soluției, W/m·grd
λ_p — conductibilitatea termică a peretelui, W/m·grd
μ — randamentul acționării
ρ — densitatea soluției la temperatura de fierbere, kg/m³
ρ_a — densitatea agentului termic (aburului), kg/m³
σ — tensiunea superficială a soluției la temperatura de fierbere, N/m.

Bibliografie

1. ROOS, H., Chem. Ztg., 95, 13, 1971, p. 593
2. LEENAERTS, R., Acta Tech. Be'g. — EPE, 8, 2, 1972, p. 49
3. ROSENBLAD, A. E., J. Tech. Assoc. Pulp Paper Ind., 56, 9, 1973, p. 85
4. * * * Prospecte ale firmelor: Escher Wyss (Elveția), Mazzoni (Italia), H.P.D., Resources Conservation, Swenson (S.U.A.)
5. TUDOSE, R. Z., Brevet R. S. România nr. 48650
6. * * * Prospecte ale firmelor: Anhidro (Danemarca), A.P.V., Rosenblad (S.U.A.)
7. VAUK, W.R.A. și MÜLLER, H. A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Verlag Th. Steinkopff, Dresden, 1974, p. 685
8. TUDOSE, R. Z., Brevet R. S. România nr. 48649
9. SKCCYLAS, A., Brit. Chem. Eng., 12, nr. 8, 1967, p. 1235
10. FRANK, J. T. și PALL, M., Chem. Prum., 24, nr. 4, 1974, p. 168
11. WIDMER, F., Chem. Ztg., 95, nr. 8, 1971, p. 772
12. * * * Prospecte ale firmelor: Luwa (Elveția), Canzler, S.M.S. (R.F.G.), Chemetron, Kontro, Pfaudler (S.U.A.), Chemimas (Ungaria)
13. TUDOSE, R. Z. și ZĂINESCU, C., Brevet R. S. România nr. 64611, titular I.U.C. — Făgăraș
14. * * *, Thin film technology, Prospect Luwa, 1973
15. GRESZ, I., Mag. Kém. Lapja, 24, 9, 1969, p. 449
16. BOTT, T., Can. J. Chem. Eng., 44, nr. 8, 1966, p. 226

Intrat în redacție 17.XI.1980

* * *

cronică

Al treilea Simpozion internațional de uscare. Universitatea din Birmingham, Anglia, 13—16 septembrie 1982

La simpozion se pot prezenta lucrări referitoare la aspectele științifice și practice ale uscării termice și mecanice, uscarea solidelor, în domeniile operațiilor de transfer și tratament termic (calcinare, uscare solvenți) modelare, proiectare și utilizarea microprocesoarelor. Un curs intensiv scurt de „Uscarea industrială a solidelor" va preceda simpozionul în zilele de 6—10 Septembrie 1982, la Universitatea din Birmingham—Anglia. Conferințele în număr de 15 vor fi prezentate de experți din industrie și oameni de știință.

Corespondența se primește pe adresa:
Program Organiser,
Third International Drying Symposium,
108 Bhylls Lane,
Merry Hill,
Wolverhampton WV3 8DZ,
Anglia

Telefon — 0902—765284

Indicații pentru participanți:
— Rezumatele lucrărilor (200—500 cuvinte) pot fi trimise pînă la 31 ianuarie 1982.
— Manuscrisul final se va trimite pînă la 30 mai 1982.
Pentru a fi publicate în „Proceedings of the Third International Drying Symposium" în editura Hemisphere Publishing Corp., lucrarea va fi scrisă la mașină pe un format special pus la dispoziție de organizatorii simpozionului.

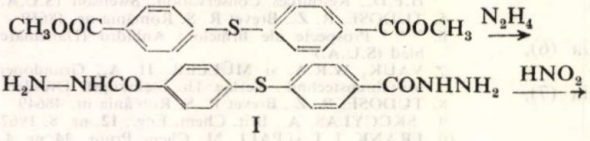
scurte comunicări

NICOLAE RĂȘANU

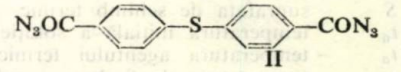
Sinteza unor poliuretani și poliurei cu diazida p,p'-dicarboxidifenilsulfurii

În continuarea cercetărilor [1] efectuate de autor asupra posibilităților de utilizare a unor diazide în sinteze de poliuretani și poliurei, se prezintă în această notă rezultatele obținute cu diazida *p, p'*-dicarboxidifenilsulfurii.

În acest scop s-a sintetizat dihidrazida *p,p'*-dicarboxidifenilsulfurii (I), de la care prin diazotare în condițiile descrise [2], pentru sinteza altei azide,



I



II

s-a obținut diazida *p,p'*-dicarboxidifenilsulfurii.

Prin degradarea Curtius a diazidei II în soluții de alcooli și amine s-au obținut poliuretanii și poliureile corespunzătoare care se găsesc trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

POLIURETANII ȘI POLIUREINELE SINTETIZAȚI CU DIAZIDA *p,p'*-DICARBOXIDIFENILSULFURII

Nr. compusuui	Produsul utilizat în reacție	Mediul de reacție	Purificare	t. t.. °C	Aspect	Timp de reacție, h	Solubilitatea la temperatura camerei
I	etilenglicol	anisol	extracția impurităților cu MeOH	294—295 desc.	pulbere bej	4	N-metilpirolidonă
II	1,4-butandiol	toluen	extracția impurităților cu MeOH	215 — înmuiere 229—230 topire	pulbere albă	4	N-metilpirolidonă
III	glicerină	anisol	extracția impurităților cu MeOH	266—270 desc.	pulbere bej	4	
IV	monoetanolamină	anisol	extracția impurităților cu MeOH	200 — înmuiere 205—210 desc.	pulbere bej	4	N-metilpirolidonă
V	hexametilendiamină	dioxan	extracția impurităților cu MeOH	240 — înmuiere 250—252 desc.	pulbere bej	4	
VI	benzidină	anisol	Extracția impurităților cu MeOH	peste 300°C	pulbere maro	4	N-metilpirolidonă
VII	hidrochinonă	toluen	extracția impurităților cu MeOH	peste 300°C	pulbere bej	4	La cald se dizolvă în acid acetic formînd o soluție coloidală
VIII	metilceluloză	anisol	extracția impurităților cu MeOH	peste 300°C	masă maro	4	
IX	alcool polivinilic	anisol	extracția impurităților cu MeOH	273—276 desc.	material spongios	4	La cald în acid acetic se produce îmbibare
X	rășină gliftalică	anisol	extracția impurităților cu MeOH	300°C înmuiere	pulbere bej	4	N-metilpirolidonă

Conf. dr. chim. NICOLAE RĂȘANU, Institutul de învățămînt superior — Constanța.

Tabelul 2

BENZILE CARACTERISTICE ÎN IR ALE POLIURETANILOR ŞI POLIUREILOR SINTETIZAŢI CU DIAZIDA *p,p'*-DICARBOXIDINILSULFURII

Nr. compusului	$\nu_{NH}cm^{-1}$	$\nu_{C=O}cm^{-1}$	$\nu_{C-N}cm^{-1}$	$\nu_{C-O}cm^{-1}$
I	3000—3200	1670	1560	1260
II	3180	1660	1560	1220
III	3160	1680	1560	1260
IV	3000—3200	1660	1565	1200
V	3200	1660	1565	—
VI	3200	1680	1570	—
VII	3160	1680	1565	1215
X	3100—3160	1685	1560	1200

Poliuretanilor VIII şi IX nu li s-a putut efectua spectrele în IR în nujol.

Produsele respective se prezintă sub formă de pulberi de culoare bej sau maro cu excepţia poliuretanilor obţinuţi cu metilceluloza şi alcoolul polivinilic, care se prezintă sub forma unor materiale plastice de culoare maro.
Spectrele în IR efectuate în nujol (tabelul 2), indică benzile de absorbţie în regiunea 3 000 — 3 200 (ν_{NH}); 1 600 — 1 685 ($\nu_{C=O}$); 1 560 — 1570 (ν_{C-N}) şi 1 200 — 1 260 (ν_{C-O}) cm^{-1} care confirmă structura lor poliuretanică şi poliureică.
Poliuretanilor VIII şi IX nu li s-a putut efectua spectre în IR în nujol.

Comparativ cu poliuretanii obţinuţi cu diazida acidului tereftalic, aceştia prezintă puncte de topire mai scăzute.

Partea experimentală

Sinteza dihidrazidei p,p'-dicarboxidifenilsulfurii (I)

Peste 30 g ester dimetilic al *p,p'*-dicarboxidifenilsulfurii, (t.t. 125—127°C) în 150 cm^3 etanol se adaugă 45 cm^3 hidrat de hidrazină 98% şi amestecul se fierbe timp de trei ore. La răcirea amestecului de reacţie, cristalele formate se filtrează şi se usucă la temperatura camerei. Se obţine 20 g produs cu t.t. 226—227°C (EtOH-apă) ν_{max} (CCl_4) 3 200, 1 690 cm^{-1}.
Calculat pentru $C_{14}H_{14}O_4SN_2$: (M = 302, 36), S% 10,60, găsit: 9,80.

Sinteza diazidei p,p'-dicarboxidifenilsulfurii (II)

Se dizolvă 2 g dihidrazidă I în 10 cm^3 acid acetic glacial şi se adaugă apoi 2 cm^3 HCl concentrat. Amestecul se răceşte la 0°C şi se diazotează cu o soluţie de azotit de sodiu (2,5g $NaNO_2$ în 15 cm^3 apă), în aşa fel ca temperatura să nu depăşească 5°C. După terminarea diazotării (două ore), se dilueză cu apă, iar precipitatul format este filtrat, spălat pe filtru cu apă, apoi cu o soluţie de carbonat de sodiu şi din nou cu apă. Se usucă la temperatura camerei. Se obţine 1,3 g produs cu t.t. 109 — 111°C cu descompunere ν_{max} (nujol) 1700, 1570 cm^{-1}.
Calculat pentru $C_{14}H_8O_2SN_6$ (M = 324,32) N % 25,91, găsit 25,40.

Metoda generală de obţinere a poliuretanilor şi poliureilor

Peste 0,01 moli alcool (diamină) dizolvat în toluen (anisol, dioxan) se adaugă 0,01 moli diazidă *p,p'*-dicarboxidifenilsulfurii şi, amestecul se fierbe pe baia de apă timp de 4 ore. Precipitatul format este filtrat şi purificat prin extracţia impurităţilor cu metanol.

Bibliografie

1. RĂŞANU, N., GHIONEA, E., şi VARABIEV, M., sub tipar.
2. VASILIU, G. şi RĂŞANU, N., Anal. Univ. Bucureşti, 20, 1, 1971, p. 23

Intrat în redacţie: 11.III.1981

The Subscriptions to the Journals:
REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE
can be made through:
Întreprinderea de comerţ exterior ILEXIM, Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România, P.O.B. 1-136—1-137, Telex: 11226

Bestellungen für Abonnements der Zeitschriften:
REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE
über:
Întreprinderea de comerţ exterior ILEXIM. Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România, P.O.B. 1-136—1-137, Telex: 11226

Абонементы для журналов:
REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE
могут подписаться на:
Întreprinderea de comerţ exterior ILEXIM, Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România, P.O.B. 1-136—1-137, Telex: 11226

Les abonnements pour les revues:
REVISTA DE CHIMIE
MATERIALE PLASTICE
peut etre fait à:
Întreprinderea de comerţ exterior ILEXIM. Departamentul import-export presă, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România, P.O.B. 1-136—1-137, Telex: 11226

cronică

Pagini necunoscute din viața și opera lui LAZĂR EDELEANU (1861—1941)*

Anul acesta se împlinesc 120 de ani de la nașterea și 40 de ani de la moartea savantului român Lazăr Edeleanu, care prin profunzimea cunoștințelor și realizările sale științifice a intrat pentru totdeauna în istoria petrolului mondial și a reprezentat cu cinste țara noastră la Congresele internaționale de petrol ce au avut loc la Paris (1900), Liège (1905), București (1907), Londra (1909) și Viena (1913).

Principalul merit al dr. L. Edeleanu este, desigur, acela de a fi realizat procedeul de rafinare cu bioxid de sulf lichid care-i poartă numele și care a fost aplicat, începînd din primii ani ai secolului nostru, în marile rafinării de petrol din Franța, Olanda, Germania, Statele Unite ale Americii, Trinidad și Indiile Olandeze (Indonezia de astăzi).

Un alt aport deosebit pe care Lazăr Edeleanu l-a adus științei este acela de a fi legat industria petrolului de chimia organică și de a fi fost unul dintre pionierii dezvoltării spectaculoase a petrochimiei. Tot lui Edeleanu îi revine meritul de a fi introdus în industria petrolului metoda vidului înaintat, care astăzi se folosește în mod curent. Dar numele *„petrolistului"* Edeleanu se remarcă și prin numeroase lucrări de cercetare din domeniul chimiei organice care l-au dus, între altele, și la descoperirea unui medicament folosit sub numele de benzedrina.

La sfîrșitul secolului trecut și chiar în primele decenii ale secolului nostru principalul produs al țițeiului (aproximativ 75%) era lampantul, deoarece lampa cu petrol înlocuia peste tot opaițurile și lumînările. Electricitatea, care avea să înlocuiască mai tîrziu iluminatul cu gaz lampant, pătrundea încă încet în orașe, iar satele foloseau pentru iluminat aproape exclusiv lampa cu petrol. Piața mondială a lampantului (și în special piața europeană) era dominată de societățile petroliere americane și rusești, pe care petrolul românesc nu le putea concura, deoarece lampantul românesc nu dădea aceeași luminozitate, fumega în lămpi și producea un miros dezagreabil. La începutul secolului nostru, atras de rezolvarea acestei probleme, Lazăr Edeleanu își părăsește preocupările sale de chimie organică și face meticuloase studii asupra lampantului de Buștenari, fiind convins că deficiențele lampantului românesc se datoresc compoziției sale chimice și, în primul rînd, procentului mare de hidrocarburi aromatice (atunci 25%) și nesaturate. Procedeul de rafinare folosit se baza pe tratarea diferitelor produse petroliere cu acid sulfuric fumans, care ducea într-adevăr la îndepărtarea hidrocarburilor aromatice și nesaturate, dar le distrugea structura chimică și, în plus, era foarte costisitor. Să se degradeze hidrocarburile aromatice ce se găseau în petrol, într-o vreme cînd ele se extrăgeau cu greutate din gudroanele de cărbuni pentru industria coloranților și medicamentelor, desigur nu era o operație recomandabilă.

După numeroase studii făcute asupra compoziției chimice a petrolului românesc, Lazăr Edeleanu are marea ingeniozitate de a descoperi un nou procedeu, fizic, pentru eliminarea hidrocarburilor aromatice și a celor nesaturate. El folosește drept solvent selectiv bioxidul de sulf lichid, care dizolvă aceste hidrocarburi fără a le altera structura chimică. Mai mult, reușește să separe economic din aceste amestecuri, benzen, toluen, xilen, mezitilen și pseudocumen.

Procedeul descoperit de Edeleanu în cercetările sale efectuate la Institutul geologic al României din București și realizat în fază pilot (1908) la rafinăria Vega din Ploiești, unde dr. Edeleanu este numit director, are un succes extraordinar. El este achiziționat, în cîțiva ani, de marile societăți petroliere americane, germane, franceze, olandeze și engleze.

În 1910, Lazăr Edeleanu este ales membru al „Societății pentru științele naturii" din Moscova și în același an părăsește direcția rafinăriei Vega din Ploiești pentru a pleca la Berlin ca director la „Allgemeine Geselschaft für Chemische Industrie", care în curînd avea să-și schimbe numele în „Edeleanu Gesellschaft". Uzinele germane Borsig din Berlin aveau să construiască în Franța, la Rouen, prima instalație de rafinare după procedeul savantului român Edeleanu. În anul 1925, se înființează și o filială în S.U.A., la New-York, „Edeleanu Corporation" și tot în acel an Edeleanu este ales membru de onoare la „Institution of Petroleum Technologists" din Londra.

Anul 1932 îi aduce o satisfacție cu totul deosebită, dar și pe deplin meritată. „Institution of Petroleum Technologist" îi acordă lui Lazăr Edeleanu, în cadrul unei festivități ce a avut loc la Royal Institution, unde mai stăruiau amintirile marilor Davy și Faraday, mult rîvnita medalie Redwood, acordată pentru prima dată unui om de știință străin.

Cîteva aprecieri făcute asupra operei lui Edeleanu vor lămuri mai bine realizările sale din domeniul petrolului.

Cu ocazia împlinirii a 70 de ani de la nașterea lui L. Edeleanu, A. Terres scria: „industria petrolului îi datorează descoperirea unui procedeu fundamental nou, care a produs o revoluție în prelucrarea țițeiului, deschizînd orizonturi noi și pentru cercetare" (Zeitschrift für Angewandte Chemie, nr. 37, sept. 1931, p. 749—751).

În 1932, cu ocazia decernării medaliei Redwood de către Institution of Petroleum Technologist, fostul președinte al acestei importante instituții, dr. Dunston spunea: „dr. Edeleanu este înainte de toate un mare chimist, cu nimic mai prejos decît Davy sau Faraday. În al doilea rînd, dr. Edeleanu este un mare tehnolog, el a știut să aplice principii pur științifice la dezvoltarea unui mare proces industrial. Dar mai presus de toate, este un om pe care sîntem mîndri a-l onora".

În anul 1936, cînd L. Edeleanu, a împlinit 75 de ani, acad. Ludowic Mrazec, directorul Institutului Geologic al României, i-a scris: „Cu nesfîrșită satisfacție poți privi cuceririle științifice ale trecutului d-tale și în viitorul cît de depărtat al științei petrolului se va cita numele Edeleanu. Sărbătorirea d-tale este o sărbătoare a științei românești".

Contribuția lui Edeleanu la crearea petrochimiei avea să fie subliniată în 1959 de Mihail Florescu, atunci ministrul industriei chimice și petroliere: „Este o mîndrie pentru țara noastră că printre primii oameni de știință din lume care au văzut în petrol una dintre principalele surse de materii prime ale industriei chimice a fost și savantul român Lazăr Edeleanu".

★

Pentru a explica aceste realizări cu totul excepționale, care au fost apreciate atît de favorabil de cercurile științifice de pretutindeni, este necesar să se sublinieze în primul rînd pasiunea deosebită pe care Lazăr Edeleanu o avea încă din copilărie pentru învățătură, pregătirea lui de către excelenți profesori și apoi atracția permanentă pe care a nutrit-o tot restul vieții pentru știință. Elev fiind, pleacă singur la 12 ani de la Focșani la București, și după ce reușește să învingă dificultăți materiale deosebite, își ia bacalaureatul (1881) la liceul „Sf. Sava". Rămîne în țară încă un an în care dă meditații pentru a se întreține și pleacă apoi la Universitatea din Berlin, unde studiază chimia, și își susține doctoratul la prof. A. W. Hofmann, în 1887, cu teza: „Despre unele derivate ale acidului fenilmetacrilic și fenilizobutiric". După aceea pleacă în Anglia, unde pe baza unei recomandări a prof. Hofmann este angajat ca asistent și apoi ca șef de lucrări la prof. Hodgkinson de la Royal Artillery College din Woolwich. Articolele care s-au scris despre Lazăr Edeleanu menționează între profesorii pe care i-a avut în Germania doar pe A. W. Hofmann și pe C. F. Rammelsberg, iar în Anglia pe dr. Hodgkinson. Studiind însă „Curriculum vitae",

* Comunicare prezentată la Congresul internațional de istoria științei, București, august 1981

pe care Lazăr Edeleanu şi l-a prezentat cu ocazia susţinerii tezei de doctorat, se poate vedea că a avut şi alţi profesori de seamă, dintre care unii au rămas în istoria chimiei şi fizicii. Este deosebit de important să se cunoască mediul ştiinţific în care s-a dezvoltat Lazăr Edeleanu, deoarece studiile sale coincid cu o perioadă importantă de descoperiri deosebite din domeniul chimiei teoretice şi practice. Aşa cum valoarea unui profesor se judecă după realizările şi aprecierile elevilor săi, tot aşa şi valoarea elevilor este puternic influenţată de personalitatea profesorilor lor. A. W. Hofmann (1818—1892), la care Lazăr Edeleanu şi-a făcut şi doctoratul, a intrat în istoria chimiei prin numeroase descoperiri, dintre care se menţionează fenilizocianatul, hidrazobenzenul, difenilamina, izonitrilul etc., precum şi printr-o metodă de separare a aminelor, cunoscută sub numele de *„degradare Hofmann"*. Cu prof. Karl Friedrick Rammelsberg (1813—1899), Lazăr Edeleanu a studiat mineralogia. Printre profesorii deosebiţi pe care Lazăr Edeleanu i-a avut la Universitatea din Berlin au fost fizicianul Hermann Ludwig Helmholtz (1821—1894), devenit celebru în istoria ştiinţei prin faptul că a elaborat matematic, în 1847, principiul transformării şi conservării energiei, una dintre legile fundamentale ale naturii, şi Heinrich Landolt (1831—1910), mare specialist în polarimetrie şi în studiile asupra activităţii optice a substanţelor chimice cu carbon asimetric. Mai pot fi citaţi: Heinrich Will (1812—1890), elev şi succesor al lui Justus von Liebig la Universitatea din Giessen (în 1852) şi apoi profesor la Universitatea din Berlin, unde în 1841 realizase o metodă pentru determinarea azotului. Carl Hermann Wickelhaus (1842—1927), profesor la tehnologie chimică, care a introdus în chimie termenul de „valenţă", în locul celui de „atomicitate", susţinut de H. Kolbe. De asemenea, a introdus în tehnica industrială topirea alcalină a acizilor sulfonici. Ferdinand Tiemann (1848—1899), fost elev al lui Hofmann, care a descoperit în 1874 vanîlina şi în 1893 ionina. Wilhelm König (1851—1906), elev a lui Adolf von Baeyer, care a efectuat importante lucrări în domeniul piridinei şi chinoleinei. Carl Schotten (1853—1910), membru al Oficiului de brevete din Berlin. Emil Du Bois-Reymond (1818—1896), de formaţie fiziolog, dar cu preocupări filozofice, care susţinea că ştiinţa are limite ce nu pot fi depăşite şi a formulat acea cunoscută teză agnostică: „Ignoramus, ignorabimus" („nu ştim, nu vom şti niciodată"), care avea să fie eliminată de ştiinţa modernă.

Mediul ştiinţific în care Edeleanu a activat la Londra (în timpul scurt de aproximativ un an) a fost format, în afară de prof. Hodgkinson, sub directivele căruia a lucrat, şi de Frederick Charles Cross (1855—1935) şi E. J. Bevan, cu care a lucrat în laborator şi cu care făcea cercetări pentru a obţine o mătase artificială neinflamabilă. Mătasea realizată de H. B. Chardonnet din nitroceluloză avea un mare dezavantaj — uşoara sa inflamabilitate. Din păcate, L. Edeleanu nu a rămas în Anglia suficient timp, iar Cross şi Bevan şi-au înregistrat în 1892 brevetul de fabricare a mătasei de tip viscoză care nu mai avea dezavantajul celei de tip nitrocelulozic şi a înlocuit-o cu timpul aproape total pe cea inflamabilă. Tot în Anglia, L. Edeleanu a colaborat cu Raphael Meldola (1849—1915), care în 1879 şi-a brevetat un colorant pe bază de oxazină care-i poartă numele: „albastru de Meldola".

★

Anul 1887, în care Lazăr Edeleanu şi-a luat doctoratul la prof. Hofmann, se leagă şi de o mare descoperire pe care chimistul român a făcut-o în domeniul chimiei organice.

Scopul lucrării lui Edeleanu era în primul rînd acela de a dovedi structura exactă a acidului fenilmetacrilic căruia R. Fittig îi da formula: $C_6H_5-CH = C(CH_3) - COOH$, iar W. Perkin: $C_6H_5-CH = CH=CH_2.COOH$. Lazăr Edeleanu dovedeşte că formula corectă este cea dată de R. Fittig, iar cea a lui W. Perkin (descoperitorul moveinei) este greşită.

Cu această ocazie, sintetizează o nouă substanţă chimică, un lichid incolor cu punct de fierbere la 203°C şi masa moleculară 135, căruia i-a determinat şi formula. Era $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)NH_2$, deci fenilizopropilamina. Acest compus chimic descoperit de Edeleanu avea să stea nefolosit aproape o jumătate de secol, pînă în 1933, cînd Allen şi Tainer au constatat că are importante proprietăţi analeptice. Studiat sub acest aspect, el a fost introdus în medicină sub numele de benzedrină, amfetamină, aktedron, elastonom etc., cu importante efecte asupra omului epuizat. Aviatorii din timpul celui de-al doilea război mondial l-au folosit din plin în zborurile de noapte, pentru a le alunga somnul şi a le menţine atenţia trează. Această importantă descoperire a lui Edeleanu a trecut decenii de-a rîndul nemenţionată. Acad. Ecaterina Ciorănescu descrie benzedrina, descoperită de L. Edeleanu, în cartea sa „Medicamente de sinteză" (Ed. tehnică, 1966, ed. II, p. 189), iar dr. Gustav Hägele îl menţionează în Lexikon der Chemie (Stuttgard, 1952).

★

După patru ani de studii în Germania şi de peste un an în Anglia, L. Edeleanu se reîntoarce în ţară şi este numit la Universitatea din Bucureşti, ca asistent la catedra de chimie organică a prof. C. I. Istrati. Este evident că şi activitatea sa ştiinţifică s-a desfăşurat, la început, în acest sector al chimiei publicînd numeroase studii dintre care două cu dr. C. I. Istratti.

★

O problemă încă nelămurită pînă acum, care poate fi considerată de mare importanţă este aceea că procedeul lui Edeleanu de rafinare a petrolului cu bioxid de sulf lichid, deşi a fost introdus în peste 80 de instalaţii industriale din numeroase ţări, nu a fost aplicat în România. Cercetînd corespondenţa sa, se poate trage concluzia că acest fapt se datoreşte unui sabotaj al anumitor întreprinderi petroliere din ţara noastră, în care se împleteau atunci capitaluri germane, engleze, americane şi franceze şi care au împiedicat aplicarea acestui procedeu în ţară, fixînd spre exemplu pentru metrul cub de apă preţul prohibitiv de 50 lei, aproximativ de 10 ori cît era normal.

L. Edeleanu nu credea că în spatele greutăţilor ce i se puneau stau interesele altor întreprinderi industriale concurente, care prin Creditul minier au reuşit să se opună introducerii procedeului său în ţara noastră. Sabotajul mascat al întreprinderilor concurete urmărea să se exporte din ţară materii prime care să fie prelucrate peste hotare şi aduse de acolo la preţuri foarte mari.

★

S-a scris deseori despre onoarea ce i s-a făcut lui Lazăr Edeleanu în anul 1932, cînd i s-a acordat la Londra medalia Redwood, o distincţie de mare prestigiu şi care s-a acordat pentru prima oară unui străin. Boverton Redwood (1846—1919) a fost un chimist englez, o mare somitate în chimia petrolului. Cu ocazia înmînării acestei medalii, la festivitatea ce a avut loc la Londra, Lazăr Edeleanu a spus între altele: „Am consacrat 25 de ani din viaţa mea, în special, dezvoltării procedeului de rafinare cu bioxid de sulf lichid", căci într-adevăr un sfert de secol a căutat mereu să-şi îmbunătăţească acest procedeu, reuşind să-l introducă în 80 de instalaţii industriale din numeroase ţări ale lumii şi să-şi înregistreze peste 70 de brevete, din care cele mai multe în legătură cu această invenţie.

Medalia Redwood, atît de rîvnită de cercetătorii din domeniul petrolului, ne-a fost trimisă de către Ionel Edeleanu (1892—1966), fiul lui Lazăr Edeleanu, din Londra în anul 1958 şi este depusă în original, împreună cu unele scrisori familiale la Muzeul tehnic din Parcul Libertăţii.

★

Ca încheiere cred că este interesant să redăm un pasaj din prefaţa necunoscută pe care regretatul acad. C. D. Neniţescu a scris-o la cartea „Viaţa şi opera lui Lazăr Edeleanu", care a apărut abia de curînd.

„Pe Edeleanu l-am cunoscut în 1936, cînd, gonit de prigoana hitleristă, venise să caute în ţară după cum spunea L. Mrazec, „liniştea amurgului unei vieţi închinate ştiinţei şi progresului tehnic". Păstrez ca o preţioasă amintire vorba chibzuită şi caldă, privirea plină de bunătate a acestui om superior. Cartea aceasta şi-ar atinge scopul dacă cei ce nu l-au cunoscut ar găsi în ea, pe lîngă esenţa gîndirii lui Edeleanu, şi motivele unei profunde recunoştinţe şi preţuiri".

A. S. BANCIU

* * *

recenzie

M. SITTIG: Carbon and Graphite Fibers. Manufacture and Applications. **Fibrele de carbon şi grafit. Producere şi întrebuinţări.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1980, X + 422 pag.

Lucrarea reprezintă nr. 162 din seria "Chemical Technology Review", editată de N.D.C. în scopul de a oferi informaţii complete din brevete S.U.A., asupra diferitelor subiecte de tehnologie chimică. În cazul de faţă informaţiile sînt obţinute din aproape 600 de brevete, înregistrate în intervalul de timp 1892 — februarie 1980 (cu alte cuvinte o monografie), privind producerea şi întrebuinţările fibrelor de carbon, inclusiv a fibrelor de grafit. Pentru unele clarificări, reproducem explicaţia autorului asupra termenului „fibră de carbon" („carbon fiber"), care se referă la o fibră ce conţine cel puţin 90% g carbon, preferabil minimum 95% g, fie sub formă de grafit, fie sub formă amorfă. Fibrele de grafit fac parte din categoria fibrelor de carbon, dar au o structură predominantă de grafit, evidenţiată prin difracţia razelor-X. Fibrele de grafit au o rezistenţă mai mare la rupere, conductibilităţi electrică şi termică superioare fibrelor de cărbune în mare parte amorf. Prin fibre de grafit se precizează fibre de cărbune cu performanţe superioare. Unul dintre primele brevete despre obţinerea fibrelor de carbon, ca filamente pentru lămpile electrice, datează din 1892. Lucrările de cercetare iniţiate de A. Shindo, la Institutul de cercetări industriale—Osaka, publicate în anul 1961, au constituit începutul obţinerii şi aplicaţiilor moderne ale acestor fibre. Primele şarje industriale s-au realizat în anul 1967.

Fibrele de carbon au proprietăţi ce le caracterizează ca fiind materiale cu performanţe înalte, ca: rezistenţa la coroziune şi la temperaturi ridicate, densitate mică, mare rezistenţă la rupere, module cu valori mari pentru diferite alte solicitări mecanice. Grafitul este unul dintre puţinele materiale cunoscute a căror rezistenţă la rupere creşte odată cu mărirea temperaturii. Întrebuinţările materialelor armate cu fibre de carbon includ confecţionarea de piese pentru aparate spaţiale, carcase pentru motoarele de rachetă, vase şi aparate, care funcţionează la adîncimi oceanice mari, materiale disipante ale căldurii, pentru „scuturile" termice ale vehiculelor care se reîntorc în atmosfera terestră etc.

Alte proprietăţi interesante cum sînt: calităţi lubrifiante, conductibilităţile electrică şi termică, coeficient mic sau negativ de expansie cu temperatura, stau la baza altor numeroase aplicaţii actuale şi potenţale. Excelenta rezistenţă la oboseală, stabilitatea termică, coeficientul mic de frecare, caracteristici unice de atenuare a vibraţiilor mecanice şi acustice, contribuie suplimentar la mărirea domeniilor de aplicaţie.

Producţia mondială de fibre de carbon este de aproximativ 500 t/an, fabricată în principal în S.U.A. şi Japonia; în S.U.A. principalele firme care produc aceste fibre sînt Union Carbide şi Hercules. Volumul cuprinde şapte capitole, primul fiind intitulat „Tipurile fibrelor de carbon şi de grafit". Indiferent dacă fibrele sînt de carbon sau de grafit, se disting următoarele tipuri: filamentare (corespunzînd cuvîntului "whiskers"), cu mică rezistenţă mecanică, cu mare rezistenţă mecanică, din cărbune activat, bicomponente. Deoarece tipurile „filamentar din cărbune activat şi bicomponente" prezintă o importanţă mai mică şi volumul de informaţii fiind mai restrîns, în acest capitol se expun procedeuri de obţinere, caracteristici, aparatură pentru fabricare, numai pentru aceste tipuri. Celelalte două tipuri, mult mai importante în privinţa cantităţilor în care se produc şi a aplicaţiilor, constituie subiectul capitolului al doilea, „Producerea fibrelor de carbon şi de grafit". Aceste fibre se pot fabrica dintr-o mare varietate de materii prime organice. Dintre acestea, trei materii prime sînt întrebuinţate în special pentru mătase artificială, poliacrilonitril şi gudroane de petrol sau de cărbune. Producerea fibrelor necesită o serie de etape: obţinerea sau selectarea materiei prime, preoxidarea sau stabilizarea, carbonizare şi grafitizarea. Procesele de fabricare a fibrelor din cele trei materii prime principale sînt expuse în ordinea efectuării etapelor arătate. În cadrul fiecărei etape se prezintă diferitele proceduri descrise în brevete, menţionîndu-se aparatura folosită, modul de lucru, calitatea operaţiei, sursa bibliografică. Acolo unde este cazul se arată schemele tehnologice, schiţele utilajelor importante.

Ultima parte a acestui capitol prezintă alte materii prime organice care se întrebuinţează în acest scop: bumbac, divinilbenzen, hidrocarburi sub formă de vapori, lignină, poliacetilene, poliamide, polibenzimidazoli, polibutadienă, polietenă, polimetilvinilcetonă, *p*-polifenilen, polistiren, alcoolpolivinilic, policlorură de vinil, lemn, lînă.

Capitolul următor se referă la „Procesele de tratare a fibrelor", care se aplică pentru îmbunătăţirea proprietăţilor fizice, pentru realizarea compatibilităţii fibrelor cu materialele de inserţie, pentru îmbunătăţirea comportării la manipulare şi prevenirea ruperii (sfărîmarea, distrugerea) în timpul prelucrării. Aceste procese de tratare sînt numeroase, particulare, unele sofisticate (dar, probabil de neînlocuit), ca, de exemplu, iradierea, tratarea cu plasmă.

Cel de-al patrulea capitol se referă la "Tipurile inserţiilor pentru mixturi". Materialele pentru inserţia fibrelor de carbon sînt de patru categorii: carbon, polimeri, ceramică şi metale. Informaţiile din acest capitol sînt grupate în funcţie de tipul inserţiei şi acestea prezintă modul în care se realizează inserţia, eventual aparatura utilizată, calitatea dobîndită prin inserţie.

Următoarele două capitole, de o extindere mai mică, se referă la „Încorporarea fibrelor de carbon în diferite materiale de acoperire" şi la „Încercarea (testarea) fibrelor şi ale compoziţiilor ce conţin fibre de carbon". Ultimul capitol este „Întrebuinţarea fibrelor carbon". Aplicaţiile generale ale acestor fibre sînt în industria automobilelor, în electrotehnică, în confecţionarea diferitelor piese destinate vehiculelor aerospaţiale, în medicină, în realizarea unor articole pentru practicarea sporturilor. Astfel, în construcţia de automobile, se întrebuinţează la confecţionarea garniturilor de ferodo, a arcurilor, a arborilor cardanici, la etanşarea motoarelor rotative. În anul 1979, Compania Ford Motor a construit un automobil experimental LTD, în care s-a încorporat o cantitate maximă de fibre carbon (ca înlocuitor). Greutatea automobilului a fost de 1250 kg, faţă de 1800 kg cît este greutatea unui automobil convenţional.

În electrotehnică aplicaţiile fibrelor carbon cuprind confecţionarea de perii pentru generatoarele electrice, a hîrtiei conducătoare de electricitate, a unor electrozi, elemente de încălzire, cabluri superconductoare, termocuple etc.

Aplicaţii importante îşi găsesc fibrele de carbon în industria de construcţie a avioanelor şi a navelor aerospaţiale, spre exemplu la confecţionarea structurilor de avioane (în speţă structurile de rezistenţă ale aripilor), a lagărelor, a dispozitivelor de frînare, a rotoarelor centrifugale, a garniturilor, arcurilor ale unor părţi ale motoarelor turbinelor cu gaze etc.

În medicină aplicaţiile se referă la confecţionarea filtrelor sanguine, a protezelor, a diferitelor piese implicate în tehnica folosirii razelor X.

În domeniile sportului şi al dispozitivelor de recreere, fibrele carbon se întrebuinţează la confecţionarea arcurilor, a undiţelor, a croselor de hockey, a pedalelor, a rachetelor de tenis etc. Volumul acesta este foarte util cercetătorilor care se ocupă cu obţinerea şi întrebuinţările fibrelor de carbon, din mai multe motive: — reprezintă o inventariere a brevetelor S.U.A. (oricum reprezentative pentru stadiul mondial al cunoaşterii) asupra subiectului, inventariere efectuată structurat, după criterii care permit un acces facil la informaţia dorită;

— datele şi informaţiile prezentate sînt într-un stil direct, concis, de multe ori însoţite de schiţe şi desene uşor accesibile celui interesat;

— pe lîngă faptul că oferă în final o informare „la zi", permite cercetătorului o fructuoasă inspiraţie.

I. OPRIŞ

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția producției de medicamente în țările capitaliste

Producția de medicamente a țărilor capitaliste, exprimată în prețuri de livrare a crescut de la 96,3 mrd. mărci vest-germane, în anul 1979, la 104 mrd. mărci, în anul 1980. iar studiile de prognoză prevăd în perspectivă următoarea dinamică:

136,2 mrd. mărci în 1985;
174,1 mrd. mărci în 1990;
223,8 mrd. mărci în 1995;
287,9 mrd. mărci în 2000.

Conform acestei prognoze, creșterea producției de medicamente pînă la sfîrșitul acestui secol va atinge 177% față de nivelul atins în anul 1980.

În anul 1979, din totalul producției de medicamente a țărilor capitaliste, 20,5% au fost realizate în S.U.A.,16,5% în Japonia, 10,1% în R. F. Germania, 7,1% în Franța, 4,8% în Anglia, 3,8% în Italia, 3,1% în Spania, 2,8% în Argentina, 2,8% în Brazilia, 1,9% în India și 24,1% în restul țărilor capitaliste.

Cele mai mari companii producătoare de medicamente din țările capitaliste sînt: Hoechst-Roussel, Bayer Miles, American Home Products, Merk (S.U.A.), Boehringer, Shering, Squib etc.

O caracteristică importantă a industriei moderne de medicamente o constituie ritmul rapid de înlocuire a medicamentelor existente cu altele noi, superioare din punct de vedere terapeutic. Numai în anul 1979, industria de medicamente a țărilor capitaliste a produs 2 242 noi medicamente, care repartizate pe grupe terapeutice se prezintă astfel:

— antibiotice, 255 produse noi, respectiv 11,4%;
— antigripale, 144 produse noi, respectiv 6,4%;
— antireumatice, 109 produse noi, respectiv 4,9%;
— steroizi, 98 produse noi, respectiv 4,4%;
— analgezice, 74 produse noi, respectiv 3,3%;
— vitamine, 72 produse noi, respectiv 3,2%;
— ataractice, 70 produse noi, respectiv 3,1%;
— produse oftalmologice 70 produse noi, respectiv 3,1%;
— antiacide, 58 produse noi, respectiv 2,6%;
— vasodilatatoare periferice 56 produse noi respectiv 2,5%;
— alte grupe de medicamente, 1236 produse noi, respectiv 55,0%;

Total produse noi 2242, respectiv 100,0%

Majoritatea medicamentelor nou realizate reprezintă forme noi de administrare, numărul real al substanțelor medicamentoase fiind, desigur, mai mic.

Cheltuielile efectuate pentru activitatea de cercetare în industria de medicamente sînt foarte mari. Astfel, în anul 1980, compania vest-germană Hoechst, la un volum de desfacere de circa 3,6 mrd. mărci, a cheltuit pentru cercetări 500 mil. mărci, respectiv circa 15%.Și celelalte concerne mari producătoare fac cheltuieli similare în vederea înnoirii continue a sortimentului de medicamente. În profilul de fabricație al acestora, medicamentele de uz uman reprezintă circa 90% din producție, cele de uz veterinar circa 6%, iar reactivii și substanțele pure circa 4%.

În profilul fiecărei firme, cîteva produse originale ocupă o pondere principală în producția acesteia. Astfel, la firma Hoechst, în anul 1980, cînd a lansat pe piață 43 de medicamente noi, 42% din valoarea producției a fost realizată numai cu ajutorul a zece produse, din care se menționează: diureticul Lasix, analgezicul Novalgin, antidiabeticul Daonil, o nouă cefalosporină Claforanul, un nou antidepresiv Alivalul și un nou anxiolitic Frisium.

Principalele companii de medicamente dau o mare amploare cercetărilor actuale în domeniul ingineriei genetice. Deși specialiștii susțin că interferonul nu va fi medicamentul miraculos, așa cum s-a crezut cu numai cîțiva ani în urmă, el va fi produs și utilizat pe scară largă în următoarele două decenii pentru combaterea maladiilor virotice și a unor tumori induse prin atacul virușilor. Tot pe linie genetică se studiază intens obținerea insulinei prin metode biologice și într-un viitor nu prea îndepărtat și obținerea altor metaboliți primari prin modificarea unor celule în culturi.

ECN 28 martie, 1981

Evoluția producției și consumul mondial de sulf

În perioada 1977—1979, producția mondială de sulf sub toate formele a crescut de la 51 979 000 la 54 908 000 t, iar cea de sulf elementar de la 31 241 000 t, în anul 1977, la 35 123 000 t, în anul 1979.

În aceeași perioadă, consumul mondial de sulf sub toate formele a crescut de la 49 800 000 t, în 1977, la 55 500 000 t, în anul 1979.

Din totalul producției mondiale de sulf, producția de sulf sub toate formele a țărilor socialiste a crescut de la 17 223 000 t, în 1977, la 18 948 000, în 1978, și, respectiv, 18 737 000 t în 1979.

Pe zone geografice, evoluția producției și consumului mondial de sulf, exprimat în milioane tone sulf, sub orice formă. se redă în tabelul 1.

Tabelul 1

	1977		1978		1979	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Europa de vest	7,8	10,8	7,7	10,9	7,9	11,5
Europa de răsărit	16,8	13,5	16,5	13,6	16,2	13,9
Africa	0,8	2,4	0,8	2,5	0,9	3,0
Asia	5,8	6,6	6,8	7,9	7,1	8,1
Oceania	0,3	0,9	0,3	0,9	0,3	1,0
America de Nord	19,0	13,7	19,2	15,0	20,0	15,8
America de Sud	2,5	1,9	2,6	2,0	2,7	2,2

Din examinarea acestor cifre rezultă că pe zone geografice Europa de răsărit și America de Nord exportă excedentul de sulf ce depășește consumul propriu în celelalte zone geografice ce recurg la import pentru a-și acoperi consumul.

În ceea ce privește evoluția producției mondiale de acid sulfuric, aceasta a crescut de la 123 000 000 t, în anul 1977, la 131 000 000 t, în anul 1978, și, respectiv, 137 200 000 t, în anul 1979. Consumul mondial de acid sulfuric a crescut de la 122 300 000 t, în anul 1977, la 131 300 000 t, în anul 1978, și respectiv 136 700 000 t, în anul 1979, peste 50% din consumul mondial de acid sulfuric fiind destinat producției de îngrășăminte.

Pe zone geografice evoluția producției și consumului mondial de acid sulfuric, exprimat în milioane tone, se redă în tabelul 2.

Tabelul 2

	1977		1978		1979	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Europa de vest	26,2	27,1	27,7	27,8	28,4	28,5
Europa de răsărit	30,7	30,8	32,0	32,0	31,9	31,8
Africa	6,2	6,2	6,4	6,5	7,7	7,8
Asia	18,0	17,6	20,3	19,7	20,5	20,2
Oceania	2,5	2,5	2,5	2,5	2,8	29,8
America de Nord	34,4	35,7	37,9	37,9	40,1	40,0
America de Sud	4,6	4,5	5,0	4,9	5,7	5,6

Nitrogen febr. 1981

Evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte chimice

Producția și consumul mondial de îngrășăminte chimice, exprimate în mii tone elemente nutritive, a evoluat în ultimii trei ani așa cum se arată în tabelul 1.

Tabelul 1

	1977/1978		1978/1979		1979/1980	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Îngrășăminte azotoase	51 960	49 763	56 010	53 801	59 610	56 980
Îngrășăminte fosfatice	29 470	27 876	30 954	29 868	33 078	31 154
Îngrășăminte potasice	25 624	22 964	26 171	24 468	25 906	23 480

Pe zone geografice evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte azotoase, exprimată în mii tone N, a evoluat în ultimii trei ani după cum se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

	1977/1978		1978/1979		1979/1980	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Europa de vest	10 183	8 977	10 923	9 844	11 382	10 337
Europa de răsărit	15 196	12 058	16 686	12 947	15 509	12 444
America de Nord	11 089	9 688	11 772	10 555	12 846	11 136
America Centrală	791	1 325	737	1 282	914	1 312
Africa	768	1 297	839	1 387	849	1 548
America de Sud	606	1 260	613	1 215	657	1 298
Asia	13 201	14 921	15 241	16 333	17 236	18 632
Oceania	215	237	199	238	217	273

În ultimii trei ani, evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte fosfatice, exprimate în mii tone P_2O_5, a evoluat pe zone geografice așa cum rezultă din tabelul 3.

Tabelul 3

	1977/1978		1978/1979		1979/1980	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Europa de vest	5 846	5 988	5 919	6 600	5 966	6 675
Europa de răsărit	8 639	8 381	9 079	8 714	9 127	8 831
America de Nord	8 034	5 189	8 546	5 717	9 339	5 505
America Centrală	303	403	256	433	237	426
America de Sud	1 227	1 826	1 285	1 837	1 387	2 068
Africa	1 033	901	1 103	921	1 202	1 008
Asia	3 236	3 985	3 593	4 396	4 453	5 354
Oceania	1 152	1 194	1 173	1 250	1 367	1 287

Producția și consumul mondial de îngrășăminte potasice, exprimate în mii tone K_2O, au evoluat așa cum reiese din tabelul 4.

Tabelul 4

	1977/1978		1978/1979		1979/1980	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Europa de vest	4 765	4 977	5 314	5 284	5 678	5 482
Europa de răsărit	11 576	8 819	11 516	8 786	10 031	7 423
America de Nord	8 463	5 276	8 626	610	9 397	5 971
America centrală	—	287	—	335	—	288
America de Sud	12	1 076	15	1 157	22	1 275
Africa	81	378	—	336	—	348
Asia	727	1 900	700	2 286	776	2 430
Oceania	—	252	—	274	—	263

Din examinarea acestor tabele rezultă că țările socialiste din răsăritul Europei ocupă primul loc în lume în comparație cu țările vest-europene și cu America de Nord, atît în ceea ce privește producția de îngrășăminte chimice, cît și consumul acestora.

Nitrogen febr. 1981 M. L.

* * *

• tehnico-științifice

Prepararea oxidului de magneziu

La fabricarea oxidului de magneziu se pot obține două tipuri de materiale: unul dens și unul ușor afînat. Ultima formă este utilizată ca un accelerator în timpul fabricării cauciucului și în industria farmaceutică și se obține, de obicei, prin deshidratarea hidroxidului de magneziu la temperatură joasă. Un procedeu nou pentru obținerea magneziului mai ușor a fost pus la punct de Institutul de îngrășăminte chimice din Pulawy-R. P. Polonă. În timpul procesului de fabricare se utilizează atît acid azotic, cît și amoniac, iar materialele reziduale pot fi folosite pentru îmbogățirea îngrășămintelor. Conform acestui procedeu, materia primă care conține magneziu este măcinată la o granulație sub 0,5 mm și apoi este amestecată cu acid azotic (40–50% HNO_3). Soluția este apoi neutralizată în două trepte cu amoniac. În prima treaptă, impuritățile solubile în acid azotic și impuritățile incluse în silicați sînt precipitate la un $pH = 8$. În treapta a doua se urcă pH-ul la aproximativ 11,5, prin adăugare de amoniac, și se precipită din soluție hidroxidul de magneziu. După aceasta, prin uscare și prăjire, se obține oxidul de magneziu ușor. Peste 60% din oxidul din materialul original se recuperează ca oxid de magneziu ușor, aproximativ 35% sînt conținute în leșii și 5% în nămoluri. Prin comprimarea nămolurilor se recuperează 90% din oxidul de magneziu pe care îl conțin, iar restul poate fi utilizat pentru îmbogățirea îngrășămintelor cu magneziu, care adesea este adăugat separat ca al doilea element activ.

Nitrogen, nr. 131, mai-iun. 1981, p. 45

L. B.

Producerea concentratelor de apatită din sterilul de minereu de fier

În Suedia există mari rezerve de minereu de fier, care au un conținut mare de apatită. La prelucrarea minereurilor de fier este posibil să se recupereze un concentrat de apatită din sterilul evacuat din instalație, deoarece pentru cele mai multe scopuri fosforul trebuie îndepărtat din minereu. Prima instalație la scară industrială pentru recuperarea apatitei ca produs secundar a intrat în funcțiune în anul 1975 în Suedia. S-a utilizat un proces de defosforizare, care constă din măcinare, urmată de flotare. Deșeurile îndepărtate din proces sînt supuse unei flotări ulterioare, filtrării și uscării, pentru a se obține un concentrat de apatită cu un conținut de aproximativ 16,8% P (38,5% P_2O_5). Recent, la Kiruna, în nordul Suediei, a intrat în funcțiune o instalație a societății Luossavaara-Kirunavaara (LKAB). Deșeurile evacuate după defosforizarea minereului sînt întîi îngroșate și flotate în vase de îngroșare și hidrocicloane, după care magnetita reziduală este îndepărtată în separatoare magnetice, deșeurile fiind depozitate în rezervoare de nămol. Apatita este apoi separată prin flotare, urmată de cinci trepte de curățire (incluzînd și separarea magnetică ulterioară), pentru a se obține un concentrat din care se îndepărtează apa prin filtrare și uscare. Se prevede ca din deșeurile care conțin 4,6% P (10,5% P_2O_5) să se obțină continuu un concentrat de apatită cu un conținut de 15,5% P (35,5% P_2O_5), cu un randament de recuperare a fosforului de peste 80%.

Phosphorus and Potassium nr. 112, mart.-april. 1981, p. 39

L. B.

Îndepărtarea oxizilor de azot

Oxizii de azot sînt emiși în atmosferă prin mai multe surse, care pot fi împărțite în surse staționare și surse mobile. La rîndul ei, prima categorie poate fi împărțită în surse care emit oxizi de azot ca rezultat al unui proces de combustie, cum sînt centralele electrice, și surse care emit oxizi de azot ca rezultat al unor procese chimice, de exemplu instalațiile de acid azotic. Există o varietate de tehnologii pentru reducerea NO_x, emiși de aceste surse, la niveluri acceptabile. În ultimul an, pentru îndepărtarea oxizilor de azot de la Severoceské Chemické Zavody din Lovosice, R. S. Cehoslovacă, s-a utilizat o instalație, pusă la punct de Institutul de chimie anorganică din Praga, care funcționează pe baza unui proces catalitic de reducere cu amoniac, denumit Renox. Instalația are două fluxuri paralele, cu o capacitate totală de 120 000 Nm^3/h, și este alimentată cu un gaz care conține în medie 0,23% vol. NO_x, din care aproximativ 40% reprezintă bioxizi de azot. Îndepărtarea oxizilor de azot se face la presiune atmosferică și la o temperatură de 240 – 300°C, într-un reactor care conține un catalizator combinat din V_2O_5/AL_2O_3 și Fe_2O_3/Cr_2O_3. Se obține un randament de îndepărtare de peste 90%. Dacă reacția dintre amoniac și oxizii de azot este în general stoichiometrică, cantitatea de amoniac în gazul care iese din reactor este sub 100 p.p.m. Instalația este complet automatizată.

Nitrogen nr. 131, mai-iun. 1981, p. 44

L. B.

Un nou procedeu de fabricare a perrenatului de amoniu

În ultimii ani s-a observat un interes crescut pentru punerea în valoare, industrială, a reniului, metal rar, ale cărui proprietăți catalitice sînt utilizate în industria petrolului și a derivaților săi, precum și în fabricarea aliajelor speciale. Noul procedeu de fabricare a perrenatului de amoniu, pus la punct de Universitatea din Wroclaw, permite obținerea unui produs final cu o puritate mare, care mărește durata de funcționare a schimbătorilor de ioni.

După spălare, prafurile care conțin reniu se introduc într-un reactor înzestrat cu un element de încălzire și cu un agitator și se adaugă acid sulfuric pînă la obținerea unei soluții cu $pH = 1,5–2,5$. Apoi se introduce sulfat feros sau sulfat de fier. Soluția astfel obținută este încălzită pînă la 80–90°C. Se adaugă apoi, o soluție apoasă de apă oxigenată 30%.

Soluția este încălzită și agitată timp de 4–6 h. În timpul oxidării, precipită un depozit; la sfîrșitul oxidării se neutralizează soluția cu hidroxid de sodiu pînă la precipitarea completă a depozitului și apoi se filtrează soluția rezultată. Acest procedeu permite să se obțină un filtrat care nu conține substanțe bituminoase ce atacă schimbătorii de ioni și a fost utilizat cu succes, la scară industrială, la Uzina de cupru de la Glogow, din R. P. Polonă.

Informations chimie nr. 211. mart. 1981, p. 119

L. B.

Unele aspecte în aprovizionarea cu materii prime a industriei chimice vest-europene

Materia primă cea mai importantă pentru industria chimică vest-europeană este și va rămîne, cel puțin încă un deceniu, țițeiul. Conform unui studiu

recent întocmit, dinamica consumului de hidrocarburi destinate chimizării în țările vest-europene este următoarea, mii t:

	1974	1979	1984	1989
Belgia și Olanda	6 935	8 250	8 600	8 860
R. F. Germania	13 200	15 400	14 550	16 500–18 400
Franța	6 850	8 000	8 975	9 930
Italia	7 915	5 300	5 350	5 830
Anglia	8 990	7 710	7 330	6 930
Alte țări	150	—	—	—
Total	44 040	44 660	44 805	48 050–49 950

Din examinarea acestui tabel rezultă că în timp ce în unele țări cantitățile de hidrocarburi impuse chimizării prezintă, în perioada 1979–1989, o ușoară creștere, determinată în principal de perspectiva utilizării gazelor de sondă lichefiate spre sfîrșitul acestui deceniu (cazul R. F. Germaniei), alte țări, ca Anglia și Italia, nu vor atinge nici măcar nivelul consumului din anul 1974. Acest fenomen se datorește în special prețului țițeiului, care devine din ce în ce mai prohibitiv.

Astfel, în R. F. Germania față de un consum total de hidrocarburi din fracțiuni petroliere de 15 400 000 t în anul 1979, pentru obținerea de olefine, de aromatice și de gaze de sinteză, în anul 1980 consumul a scăzut la 12 100 000 t hidrocarburi lichide, la care se mai adaugă un milion tone gaze petroliere lichefiate. Conform estimărilor efectuate de Asociația industriei chimice din R. F. Germania se apreciază că în anul 1985 consumul de gaze de sondă lichefiate va atinge 2 mil. t și că se va menține cel puțin la acest nivel pînă la sfîrșitul deceniului.

În această situație, consumul de fracțiuni petroliere pentru chimizare se va menține de fapt constant pînă la sfîrșitul acestui deceniu la un nivel maxim de 15,4 mil. t, cît a fost și în anul 1979. Alte prognoze prevăd înlocuirea parțială a benzinei de piroliză cu motorina, pentru obținerea olefinelor. Această înlocuire, care la nivelul anului 1985 se apreciază că va reprezenta circa 17% din consumul actual de benzină de piroliză, impune creșterea gradului de flexibilitate a instalațiilor de piroliză, fapt ce implică investiții suplimentare de ordinul a 10–20%. De altfel, trecerea la utilizarea fracțiunilor petroliere grele pentru fabricarea olefinelor este o problemă ce preocupă marile companii petrochimice de peste un deceniu, fără să se fi ajuns însă la o soluție unitară și eficientă.

Cercetările în acest domeniu sînt avansate, unele companii trecînd chiar la experimentarea unor procedee de piroliză a țițeiului brut. Astfel, Compania nord-americană Union Carbide a realizat un reactor de cracare avansată (ACR) cu care afirmă că obține etilena cu un randament de 65–70%, față de cantitatea de țiței folosită.

Pe linia reducerii consumului de benzină de piroliză și, în general, de fracțiuni ușoare s-a intensificat în ultimii ani extinderea proceselor de cracare catalitică în rafinării. Astfel, ponderea produselor grele în rafinăriile din R. F. Germania a scăzut de la 25–26%, cît a fost în urmă cu un deceniu, la 18% și se apreciază că se poate reduce în continuare pînă la 13% din cantitatea de țiței supusă prelucrării.

O altă cale de reducere a consumului de hidrocarburi constă în lichefierea sau gazificarea cărbunilor. Pe această linie, numai în R. F. Germania s-au elaborat 49 de programe de cercetare și experimentare; în prezent, cel puțin 16 dintre acestea se află în stadiu de pilot, deținînd un potențial de investiții de 13 mrd. mărci.

Programele de cercetare privind gazificarea și lichefierea cărbunilor se bucură de importante subvenții din partea statului vest-german. O trecere în revistă a acestora permite să se tragă concluzia că dintre toate tehnologiile studiate trei sînt procedee de a doua generație, care prezintă un interes deosebit: procedeul Lurgi cu pat descendent, procedeul de temperatură înaltă Winkler, cu pat fluidizat și procedeul Krupp-Koppers-Totzek cu pat antrenat.

În afara acestora, mai prezintă interes o nouă variantă de gazificare a cărbunelui sub formă de șlam, pusă la punct de către compania British gas prin modificarea gazificatorului Lurgi, procedeul Lurgi-Ruhrgas de gazificare prin injecția cărbunelui sub presiune și procedeul Texaco-Ruhrkohle care are loc la temperaturi ridicate.

Pentru moment, cărbunele a devenit o materie primă avantajoasă din punct de vedere economic pentru fabricarea amoniacului și a metanolului. Specialiștii vest-europeni întrevăd, de asemenea, posibilitatea de utilizare a acestuia în condiții avantajoase din punct de vedere economic pentru fabricarea etilenglicolului, oxoalcoolilor, acetatului de metil, acidului acetic și acetaldehidei prin intermediul gazului de sinteză.

Pe linia lichefierii cărbunilor, procedeul convențional Fischer-Tropsch este folosit pe scară largă în Africa de Sud pentru obținerea de hidrocarburi lichide ce pot înlocui fracțiunile petroliere.

În prezent, în țările vest-europene se studiază posibilitatea valorificării zăcămintelor proprii de cărbuni prin procedee îmbunătățite de lichefiere. Astfel, guvernul vest-german subvenționează o instalație-pilot pentru experimentarea procedeului Mobil de obținere a benzinei din metanol. În paralel, compania vest-germană Hoechst a pus în funcțiune o instalație-pilot pentru obținerea olefinelor din metanol și etanol. Pentru moment eficiența economică a acestor procedee nu este evidentă și nu este posibilă industrializarea lor imediată.

În țările vest-europene, principalul motiv pentru care nu se întrevede posibilitatea utilizării cărbunelui nici măcar pentru sinteza amoniacului îl constituie prețul ridicat al cărbunilor din zăcămintele acestor țări. Astfel, pe piața vest-germană costul hidrocarburilor pe tona de amoniac revine la 450 mărci, în timp ce costul cărbunilor bruni revine la 520 mărci/t amoniac, ca urmare a faptului că prețul cărbunelui este de circa 230 mărci/t, în timp ce limita de preț acceptabilă pentru această înlocuire ar fi de 180 mărci/t cărbune brun. De aceea, companiile Uhde și Koppers au studiat posibilitatea obținerii amoniacului și a metanolului prin gazificarea lignitului și au ajuns la concluzia că lignitul duce la costuri mai reduse decît oricare sursă de hidrocarburi. Astfel, în cazul metanolului, costurile în dolari pe tonă variază, în condițiile prețurilor de pe piața vest-germană, după cum urmează:

— din gaze naturale	218
— din fracțiuni petroliere grele	250
— din lignit	155
— din cărbune brun	260

Valorificarea lignitului prezintă mult interes în degrevarea hidrocarburilor. Pe plan mondial, din totalul producției de produse chimice organice de bază de 94 mil. t/an, circa 96% provin din țiței și gaze naturale, așa încît orice cale de înlocuire a hidrocarburilor cu alte materii prime naturale mai puțin deficitare contribuie la reducerea consumului de hidrocarburi. În legătură cu perspectiva extinderii utilizării cărbunilor, părerile specialiștilor vest-europeni nu sînt unitare, deși există o preocupare intensă pe această linie. Astfel, experții firmei Hoechst sînt de părere că, cu toate eforturile depuse, pînă la sfîrșitul actualului deceniu nu se întrevede o extindere masivă a producției de produse petrochimice pe bază pornind de la cărbuni. Specialiștii firmei Huls sînt de părere că gazificarea cărbunelui brun va cunoaște o extindere corespunzătoare numai după ce se vor pune în funcțiune suficiente centrale nucleare care să furnizeze energia necesară industriei, cantitățile de cărbune ce se consumă în prezent pentru obținerea energiei devenind în acest fel disponibile.

În aceste condiții, majoritatea industriilor chimice vest-germane se orientează spre extinderea utilizării gazelor naturale ca materii prime.

Pe baza unor prognoze întocmite de grupul CEFIC, în tabelul 1 se dă dinamica consumului de gaze naturale ca materii prime pentru industria chimică (mii tone echivalent cărbune).

Tabelul 1

Ţara	Compoziţia gazelor	Anul				Indice de creştere anual, %	
		1974	1979	1984	1989	1974/1979	1979/1984
Benelux	– metan şi etan		3 313	3 620	3 976	—	1,8
	– gaze de sondă	3 140	1 654	4 075	4 985	9,6	19,8
	– altele		4	5	5	—	4,6
	Total	3 140	4 971	7 700	8 966	9,6	9,2
R. F. Germania	– metan şi etan	1 284	2 432	2 730	5 400	13,6	2,3
	– gaze de sondă	2 263	2 256	2 350		0	0,8
	– altele						
	Total	3 547	4 688	5 080	5 400	5,7	1,6
Franţa	– metan şi etan		4 119	4 530	5 200	17,2	1,9
	– gaze de sondă	2 075	470	470	470		0
	– altele		—	—		—	
	Total	2 075	4 589	5 000	5 670	17,2	1,7
Italia	– metan şi etan	2 573	3 088	3 250	3 400	3,7	1,0
	– gaze de sondă	386	377	400	500	–0,5	1,2
	– altele	471	635	650	700	6,2	0,5
	Total	3 430	4 100	4 300	4 600	3,6	1,0
Anglia	– metan şi etan	3 286	3 547	5 060	7 010	1,5	7,4
	– gaze de sondă	—	—	—	—	—	—
	– altele	—	—	—	—	—	—
	Total	3 286	3 547	5 060	7 010	1,5	7,4
Total ţări	– metan şi etan		16 499	19 190			3,1
vest-europene	– gaze de sondă	15 478	4 757	7 950	31 646	7,2	8,1
	– altele		639				
	Total	15 478	21 895	27 140	31 646	7,2	4,4

Din examinarea acestui tabel rezultă că pe ansamblul ţărilor vest-europene menţionate, în perioada 1979–1984, cel mai mare indice de creştere a consumului de gaze pentru chimizare îl prezintă gazele de sondă lichefiate (în medie 8,1%/an) datorită faptului că acestea pot fi mai uşor folosite în instalaţiile de piroliză construite, care funcţionează în prezent pe benzină de piroliză.

De altfel, instalaţiile de piroliză ce funcţionează pe bază de gaze de sondă sînt mai ieftine decît cele pe fracţiuni petroliere grele, iar randamentele de formare a olefinelor sînt şi ele diferite, în funcţie de compoziţia hidrocarburilor supuse pirolizei. Astfel, în timp ce produsele rezultate la piroliza etanului, sînt: 76% etilenă, 3% propilenă şi 1,5% butadienă, la piroliza benzinei rezultă 30% etilenă, 17% propilenă şi 3,5% butadienă, iar la piroliza motorinei rezultă 26% etilenă, 14% propilenă şi 4% butadienă.

Dintre ţările vest-europene menţionate, într-un viitor apropiat, Olanda va trece masiv la folosirea gazelor naturale lichefiate pentru piroliză, indicele mediu anual de creştere a consumului fiind prevăzut a atinge în perioada 1979–1984, 19,8%/an. În celelalte ţări nu se prevăd astfel de extinderi datorită incertitudinii obţinerii prin import a gazelor de sondă lichefiate, precum şi a instabilităţii preţului acestora.

Aceasta este conjunctura actuală în orientarea industriei chimice vest-europene spre noi materii prime, conjunctură care duce la un proces de stagnare şi la lipsa unor soluţii unitare în ceea ce priveşte orientarea industriei petrochimice în situaţia creată de problemele ridicate de preţul petrolului.

ECN 23 mart. 1981

Procedee de recuperare a acidului sulfuric rezidual

Acidul sulfuric este foarte mult utilizat pentru obţinerea a numeroase produse chimice, dar se regăseşte în foarte puţine produse finite, în principal în sulfaţi. De obicei, acidul sulfuric rezidual se găseşte fie în stare relativ pură, dar diluat cu apă, fie impurificat cu substanţe anorganice sau cu substanţe organice.

Acidul sulfuric diluat cu apă şi cu un conţinut în impurităţi practic neglijabil apare ca produs secundar în procesele de uscare a gazelor şi la concentrarea acidului azotic. Acidul sulfuric diluat provenind din astfel de procese poate fi recuperat prin concentrare.

Acidul sulfuric impurificat cu substanţe organice şi care provin din procese de alchilare, de la hidratarea olefinelor, de la fabricarea acrilaţilor, din procesele de nitrare în industria de medicamente, coloranţi, erbicide etc., poate fi folosit, în măsura în care impurităţile nu creează dificultăţi, la fabricarea acidului fosforic care prin descompunere termică, duce la obţinerea bioxidului de sulf.

O altă cantitate importantă de acid sulfuric rezidual provine de la decaparea oţelului şi de la fabricarea pigmenţilor. Acest acid este diluat şi impurificat cu sulfat feros. Din alte surse, acidul sulfuric rezidual poate conţine şi halogenuri, care provoacă mari neajunsuri în valorificare, datorită coroziunii.

Pentru acidul sulfuric rezidual provenit de la decaparea oţelului, Compania britanică Chemical Engineering Construction a pus la punct un nou procedeu de recuperare în cascadă, din care sulfatul feros este separat prin cristalizare sub formă de heptahidrat, antrenînd cu sine şi o mare catitate de apă.

Pentru recuperarea acestui acid sulfuric în condiţii eficiente, procesul de decapare este astfel condus încît concentraţia în sulfat feros este menţinută sub punctul de saturare. În procedeul de recuperare CEC, soluţia supusă recuperării este răcită pentru ca sulfatul feros să cristalizeze. Răcirea se face într-un răcitor cu ajutorul etilenglicolului. Atît răcitorul, cît şi cristalizatorul sînt echipate cu dispozitive de amestecare. După cristalizare masa este filtrată, cu recuperarea sulfatului feros.

Pentru recuperarea acidului sulfuric rezultat de la concentrarea acidului azotic, compania britanică Corning Glass a pus la punct un nou procedeu. Utilajul-cheie folosit în acest scop este un evaporator cilindric orizontal încălzit pe la partea inferioară cu ajutorul unei baterii de tantal, prin care trece aburul. Evaporatorul este confecţionat din sticlă pe bază de borosilicaţi. Pentru prevenirea proceselor de coroziune a bateriei din tantal, temperatura de lucru este de sub 180°C.

În aceste condiţii, lucrînd la o presiune de 70 mm Hg, acidul sulfuric de 65% poate fi concentrat pînă la 88%. Pentru a atinge o concentraţie de 95% este necesară folosirea a două evaporatoare, şi anume primul care să funcţioneze la o presiune de 30 mm Hg şi al doilea la o presiune de 10 mm Hg.

În Suedia, compania Nobil Chematur a pus la punct, după trei ani de experimentări, un nou procedeu cunoscut sub denumirea de procedeul Bosac, pentru recuperarea acidului sulfuric provenit

de la nitrări. În acest procedeu acidul sulfuric rezidual este preîncălzit într-un preîncălzitor-separator de ceaţă la temperatura de 150°C cu ajutorul gazelor reziduale provenite de la o instalaţie de concentrare propriu-zisă. Aceasta este alcătuită dintr-un cuptor încălzit cu hidrocarburi, un schimbător de căldură din cuarţ şi un colector din fontă. Acidul sulfuric preîncălzit este introdus în cuptor, de unde se evacuează concentrat, la temperatura de 300°C, prin schimbătorul de căldură, în colector. De aici el este supus în continuare răcirii într-un răcitor, de unde este trimis la depozitare.

Gazele ce se separă din acid în schimbătorul de căldură sînt folosite la preîncălzirea acidului diluat şi apoi sînt trimise într-un condensator, în care sînt răcite direct cu ajutorul unui curent de acid sulfuric răcit.

Acest procedeu permite concentrarea acidului sulfuric care nu conţine ca impurităţi mai mult decît cîteva procente de acid azotic sau de compuşi organici.

Compania elveţiană Bertrams, în colaborare cu compania vest-germană Bayer, a trecut la folosirea unor evaporatoare cu film descendent pentru concentrarea acidului sulfuric. Acidul sulfuric diluat curge pe pereţii evaporatorului sub forma unui film subţire, la temperaturi între 300 şi 400°C, temperaturi la care majoritatea impurităţilor organice se oxidează. Procedeul permite obţinerea unui acid sulfuric de 98%, în instalaţii cu o capacitate de minimum 5 t/zi.

Deşi procedeele descrise sînt toate consumatoare de energie, ele s-au impus pe scară industrială pe considerente mai mult ecologice decît economice. Datorită creşterii gradului de poluare a mediului înconjurător, majoritatea ţărilor industrializate au mărit restricţiile privitoare la evacuarea apelor acide, iar neutralizarea acidului sulfuric rezidual ridică, de asemenea, numeroase probleme privind poluarea solului cu sulfat de calciu, aşa încît, deşi costisitoare, procedeele de recuperare a acidului sulfuric rezidual au devenit o necesitate.

(Sulphur feb. 1981 M.L.

Utilizarea fosfaţilor în industria alimentară

La nivelul anului 1980, consumul mondial de roci fosfatice este estimat la 32 mil. t P_2O_5. Din această cantitate se apreciază că circa 10%, respectiv alte 3,2 mil. t P_2O_5 s-au consumat în alte scopuri. Din acestea circa jumătate, respectiv 1,6 mil. t P_2O_5 au fost folosite ca adaosuri în industria detergenţilor, 1,2 mil. t P_2O_5 s-au folosit sub formă de fosfaţi de calciu, iar restul de 400 000 t P_2O_5 sînt folosite la tratarea apei, la tratamentul suprafeţei metalelor, la paste şi pulberi pentru dinţi, precum şi în industria alimentară. Pentru producerea de alimente şi băuturi se estimează că în anul 1980 s-au consumat pe plan mondial circa 240 000 t P_2O_5, cantitate ce reprezintă sub 0,7% din consumul total mondial de fosfaţi, inclusiv îngrăşămintele.

Este cunoscut faptul că fosfaţii pot forma complecşi solubili cu ionii metalelor polivalente, care în situaţia în care nu sînt complexate pot provoca unele dificultăţi la prepararea unor alimente. Pe această cale, fosfaţii reduc duritatea apei prin formarea de complecşi solubili cu ionii de calciu şi magneziu, putînd fi folosiţi în acest scop la dedurizarea apei sau la dedurizarea unor sucuri de fructe şi legume, reducînd astfel şi timpul de preparare a acestora. Prin folosirea fosfaţilor se îmbunătăţesc randamentele de extracţie a pectinei din fructe. În acest proces, fosfaţii transformă pectinaţii de calciu insolubili în pectinaţi de sodiu solubili şi uşor de extras.

Anumiţi fosfaţi complexează ionii de fier şi de cupru, care, necomplexaţi, pot cataliza procese de oxidare, închid culoarea fructelor, a legumelor, a cărnii sau a peştelui. De aceea, durata de păstrare a unor astfel de alimente poate fi extinsă prin adaosul de polifosfaţi.

Fosfaţii sînt, de asemenea, capabili să formeze complecşi cu proteinele, pectinele sau cu amidonul. Natura precisă a acestor complecşi şi metoda de formare a lor nu sînt însă complet elucidate deşi în ultimii ani se desfăşoară cercetări intense în acest domeniu. Acesta este principalul motiv pentru care este greu de determinat tipul de fosfat pentru a putea face modificările proteice într-un anumit aliment.

Efectul fosfaţilor asupra proteinelor constă în principal în prevenirea denaturării acestora şi în menţinerea nivelului de umiditate natural. Stabilizarea umidităţii cărnii şi a peştelui previne pierderea diferitelor lichide (apă, proteine, lichide, grăsimi emulsionate şi minerale dizolvate), care menţin aroma şi gustul alimentelor. În timpul depozitării alimentelor prin frig utilizarea fosfaţilor reduce, de asemenea, pierderile de fluide din masa acestora.

În industria laptelui, fosfaţii sînt, de asemenea, folosiţi în cantităţi mici. Ei previn separarea proteinelor din lapte de grăsimi şi componenţii solubili în timpul încălzirii.

Fosfaţii sînt totodată utilizaţi la controlul şi reglarea aciditătii alimentelor. Fosfaţii monobazici sînt uşor acizi, cei bibazici uşor alcalini, iar cei tribazici puternic alcalini. Acidul fosforic este folosit ca acidulant în alimente şi băuturi, în locul altor acizi mai scumpi, ca: acidul citric, malic sau tartric.

Tabelul 1

Alimentul	Fosfaţii utilizaţi	Rolul lor
Biscuiţi pulberi şi paiete	Pirofosfatul acid de sodiu, fosfatul monocalcic, fosfatul dicalcic, fosfatul de sodiu şi aluminiu	acidulant, element nutritiv, agent de complexare
Budinci şi alte produse din cereale	fosfat disodic, fosfat trisodic, pirofosfat tetrasodic, hexametafosfat de sodiu	agent emulgator, element nutritiv, agent de complexare
Brînzeturi brute	acid fosforic	acidulant
Brînzeturi prelucrate	fosfat disodic, fosfat trisodic	emulgator, agent de tamponare, complexare de proteine
Lapte praf	fosfat disodic	emulgator, complexare de proteine
Îngheţată	fosfat disodic, pirofosfat tetrasodic, hexametafosfat de sodiu	emulgator, complexare de proteine
Maioneze, creme	fosfat de potasiu	emulgator
Şuncă, cîrnaţi, carne, păsări, peşte	tripolifosfat de sodiu hexametafosfat de sodiu	antioxidant, complexare de proteine, agent de tamponare
Cocacola şi sucuri din fructe	acid fosforic, fosfat monosodic, fosfat disodic, pirofosfat tetrasodic	acidulant, agent emulgator
Cafea solubilă	fosfat de potasiu	agent de tamponare
Cartofi, legume, fructe deshidratate	pirofosfat tetrasodic, hexametafosfat de sodiu	agent de complexare antioxidant
Gemuri şi jeleuri	acid fosforic	acidulant
Uleiuri şi grăsimi vegetale	tripolifosfat de sodiu, pirofosfat tetrasodic, hexametafosfat de sodiu fosfat de sodiu	agent de complexare şi emulgator

O altă proprietate importantă care a generat utilizarea pe scară tot mai largă a fosfaților în industria alimentară este cea de emulgator. Cu ajutorul lor se mențin în emulsii grăsimile și proteinele care altfel au tendință de separare. În acest scop, fosfații sînt folosiți la fabricarea unor brînzeturi, înghețate, maioneze și creme.

De asemenea, fosfații și polifosfații previn sau întîrzie oxidarea grăsimilor nesaturate în alimente și inhibă creșterea microorganismelor care alterează alimentele. Mecanismele lor de acțiune se pare că se bazează pe complexarea ionilor metalelor grele care catalizează procesele de oxidare sau care sînt necesari pentru hrănirea microorganismelor ce degradează alimentele.

Din cercetările efectuate a rezultat că anumiți fosfați s-au dovedit biologic activi în reducerea nivelului de bacterii gram-pozitive în alimente, iar alții inhibă multiplicarea bacteriilor gram-negative.

În tabelul 1 se indică principalele utilizări ale fosfaților în industria alimentară.

În afara acestor utilizări principale, acidul fosforic mai are următoarele întrebuințări.:

— la rafinarea uleiurilor comestibile, pentru limpezirea lor, pentru reglarea aciditații și pentru complexarea ionilor de fier și cupru care catalizează procesul de rîncezire;

— la fabricarea zahărului pentru limpezirea soluțiilor în procesul de rafinare. Sub formă de pulberi, zahărului i se adaugă mici cantități de fosfat tricalcic anhidru, pentru a preveni aglomerarea acestuia în timpul depozitării.

Dintre țările industrializate, cel mai mare consumator de acid fosforic și de fosfați în industria alimentară este S.U.A., la care consumul de astfel de produse se pare că a atins 0,5 kg P_2O_5 pe locuitor și an.

La nivelul anului 1975 în S.U.A. s-au consumat în scopuri alimentare 108 000 t P_2O_5, din care:

42 000 t P_2O_5 în industria panificației;
11 000 t P_2O_5 în industria cărnii și peștelui;
10 000 t P_2O_5 în industria laptelui;
9 000 t P_2O_5 în industria băuturilor nealcoolice;
36 000 t P_2O_5 în industria grăsimilor.

Pe plan mondial, consumul mediu anual de fosfați în scopuri alimentare este, desigur, mult mai redus, dar avantajele pe care le prezintă fosfații în industria alimentară permit să se întrevadă că în anii viitori consumul mondial de fosfați alimentari va cunoaște un indice mediu de creștere anual de 3%. În această ipoteză, consumul mondial de fosfați alimentari la nivelul anului 1990 este estimat la 340 000 t P_2O_5, față de 240 000 t P_2O_5 în anul 1980.

Phosph & Potas. febr. 1981 M.L.

· cooperare - dezvoltare

În R. F. S. Iugoslavia, la Sabac, societatea Cd. F. Chimie, Technip. și Technipetrol vor construi pentru Hemijska Industrija Zorka o instalație de amoniac de 247 000 t/an N și o instalație de uree de 138 000 t/an N. Investiția totală a fost estimată la 235 mil. dolari. Instalația va intra în funcțiune în anul 1983 sau 1984 și va utiliza tehnologia Snamprogetti.

Nitrogen 31, nr. 1 mai-iun. 1981, p. 18 L.B.

Complexul de îngrășăminte fosfatice de la Uberada, Brazilia, al societății Fertilizantes Vale de Rio Grande SA a început să lucreze la întreaga sa capacitate. Instalațiile complexului includ: o instalație de superfosfat triplu cu o capacitate de 165 000 t/an P_2O_5, o instalație de fosfat monoamoniacal cu o capacitate de 165 000 t/an, o instalație de acid fosforic de 330 000 t/an P_2O_5 și o instalație de acid sulfuric de 858 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 112, mart.-april. 1981, p. 14 L.B.

Societatea Alcoa, Australia o filială a lui Aluminium Company din S.U.A. a terminat studiul privind construirea unui complex de 700 mil. dolari australieni, care va produce soda necesară obținerii aluminiului. În anul 1985, Alcoa va consuma 450 000 t/an sodă în uzinele sale de la Kwinana, Pinjarra și Wagerup.

Informations Chimie nr. 213, mai 1981, p. 108 L.B.

Construcția uzinei de fenol a societății Neste a început în anul 1979 și ea va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an. Capacitatea anuală a uzinei se va ridica la 50 000 t fenol. Procedeul utilizat va permite să se obțină și 30 000 t acetonă. Industria finlandeză consumă în prezent 22000 t/an, care sînt utilizate la fabricarea rășinilor pentru industria lemnului și la fabricarea materialelor izolante. Producția europeană de fenol se ridică în prezent la aproximativ 2,3 mil. t/an. Principalii derivați ai fenolului sînt adezivii, materialele plastice și rășinile, precum și unele produse chimice speciale mai speciale.

Informations Chimie nr. 213, mai 1981, p. 106 L.B.

Rohm and Haas, cea mai mare societate producătoare de monomeri acrilici și metacrilici, a anunțat construcția unei fabrici de monomeri acrilici speciali la Bayport, în Texas. Prima instalație va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an și capacitatea va crește în trimestrul II al anului 1982. La început va produce hidroxialchilacrilați, hidroxialchilmetacrilați și unii monomeri speciali, puși la punct de Rohm and Haas. Acești monomeri acrilici speciali sînt utilizați într-o gamă largă de produse (produse de finisaj, cerneluri, produse pentru acoperiri speciale, pentru etanșeizare, materiale plastice și adezivi).

Informations Chimie ehbdo, nr. 365, ian. 1981, p. 12 L.B.

Societatea ENI, o sucursală a lui Snamprogetti, va construi pentru National Energy Corp. of Trinidad and Tobago o instalație de uree cu o capacitate de 1 620t/zi. De asemenea, va mai construi două instalații de amoniac, fiecare cu o capacitate de 270 000 t/an, prima urmînd să intre în funcțiune anul acesta. Snamprogetti va mai construi două instalații de uree pentru Fertimex din Mexic, una la Salina Cruz și alta la Camargo. Amîndouă vor avea o capacitate de 228 000 t/an și vor intra în funcțiune în anul 1984, cînd vor mai intra în funcțiune alte două instalații de amoniac, în același loc.

Fertilizer International, nr. 145, iul. 1981, p. 14 L.B.

În Portugalia, la Proenca-a-Nova, societatea Tecnimont va construi o instalație de ureoformaldehidă cu o capacitate de 12 000 t/an. Va fi utilizată tehnologia firmei Montedison, cu catalizator de oxid de fier, care permite ca conținutul de metanol al formaldehidei să fie menținut scăzut, fără a mai fi necesară o fază de distilare finală.

Nitrogen nr. 131, mai-iun. 1981, 1981, p. 16 L. B.

Societatea Rhône-Poulenc s-a decis să fabrice materiile prime necesare producerii metioninei. Astfel a dublat capacitatea instalației de producere a metilmercaptanului de la Roches de Condrieu. Recent a pus în funcțiune la Chalampé, o instalație de aldehidă metiltiopropionică de 40 000 t/an și o instalație de fabricare a cianurii de sodiu de 20 000 t/an. Prin procedeul de fabricare utilizat se evită, între altele, izolarea și concentrarea acroleinei, care este toxică și lacrimogenă. Prin noul procedeu aceasta este transformată direct, pe măsură ce se formează, în aldehidă metiltiopropionică, ceea ce face să nu mai fie necesară o depozitare intermediară. Produsele secundare obținute sînt reutilizate sau distruse, evitîndu-se astfel poluarea.

Informations Chimie hebdo nr. 631, mai 1981, p. 11 L.B.

* * *

din țările socialiste

Anul trecut, în Uniunea Sovietică, la Moghilev, a fost pusă în funcțiune o instalație pentru fabricarea dimetiltereftalatului, cu o capacitate de producție de 60 000 t, cu concursul firmei vest-germane Krupp-Koppers. Pe aceeași platformă se află în curs de construcție o a doua instalație de dimetiltereftalat, cu o capacitate de producție de 120 000 t/an, ce va fi pusă în funcțiune în anul 1988. În vederea asigurării cu materii prime se construiesc în paralel două instalații de metanol și două instalații de anhidridă ftalică.

Tot în cursul anului trecut, la Moghilev, a fost pusă în funcțiune și o instalație de fire poliesterice cu o capacitate de producție de 35 000 t/an, urmînd ca pînă în anul 1983 să se mai construiască o instalație similară, de 70 000 t/an. Tot în anul 1983, se va pune în funcțiune o instalație de 100 000 t/an alchilfenoli, iar în anul 1982 o instalație de clorură de vinil monomer, de 270 000 t/an, la Zima. O instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil, cu o capacitate de producție de 250 000 t/an, se construiește în paralel.

Cu concursul firmei Linde, la Budenovsk, s-a pus în funcțiune o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă.

În R. P. Bulgaria, la Burgas, cu concursul firmei Krupp-Koppers a fost pusă în funcțiune o instalație pentru separarea fracțiunilor aromatice, cu o capacitate de producție de 137 000 t/an. Tot la Burgas se construiește, cu concursul firmei Lurgi, o instalație de polipropilenă, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an.

În Iugoslavia, la Sabac, Compania Lurgi a construit o instalație de acid fosforic cu o capacitate de producție de 90 000 t/an și o instalație de îngrășăminte complexe de 240 000 t/an NPK, iar în prezent construiește la Zrenjamin, o instalație de 45 000 t/an butadienă și o instalație de cauciuc butadienstirenic, de 40 000 t/an, iar la Varazdin o instalație de fire poliesterice cu o capacitate de producție de 45 000 t/an. Compania Zimmer construiește o instalație pentru fabricarea caprolactamei și a fibrelor poliamidice la Lubliana. Pe platforma industrială de la Hratsnik, care deține o instalație de acid fosforic cu o capacitate de producție de 13 000 t/an P_2O_5, se mai construiește încă o instalație cu o capacitate de producție de 40 000 t/an P_2O_5 care va funcționa pe baza procedeului Fisons.

În R. D. Germană, la Schkopau, cu concursul companiei Uhde, s-au construit și s-au pus în funcțiune, următoarele instalații:

— o instalație de electroliză cu o capacitate de 200 000 t/an clor;

— o instalație de clorură de vinil monomer cu o capacitate de producție de 200 000 t/an;

— o instalație de policlorură de vinil suspensie cu o capacitate de producție de 60 000 t/an;

— o instalație de policlorură de vinil emulsie cu o capacitate de producție de 40 000 t/an.

Cu concursul firmei Klockner, se construiește o instalație de metil-*terț*-butileter de 45 000 t/an, și o instalație pentru obținerea clorurii de magneziu, cu o capacitate de producție de 500 000 t/an. Aceeași firmă colaborează și cu întreprinderile de specialitate din Cehoslovacia pentru construirea, în această țară, a unei instalații de polipropilenă cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, a unei instalații de acid azotic, precum și a unei instalații de demonomerizare a policlorurii de vinil.

În R. P. Chineză la Tientsin, se construiește o instalație de dimetiltereftalat cu o capacitate de 90 000 t/an; de asemenea, pe amplasamente diferite sînt în curs de realizare trei noi instalații de acetaldehidă, o instalație pentru obținerea etanolului, precum și o instalație pentru fabricarea polietilenei de joasă densitate.

În R. P. Polonă, se află în curs de construcție o instalație pentru gazificarea cărbunilor, cu o capacitate de producție de 2,7 mil. m^3/zi, o instalație pentru fabricarea oxidului de etilenă, cu o capacitate de producție de 60 000 t/an, precum și o instalație de separare a aerului prin procedeul Linde.

În R. P. Ungară se prevede construirea unei noi instalații pentru fabricarea polietilenei de joasă densitate, cu o capacitate de producție de 120 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în anul 1985, la Leninvaroș. Pe aceeași platformă se preconizează și construirea unei instalații de polipropilenă. La Leninvaroș, funcționează o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă, care livrează Uniunii Sovietice 130 000 t/an etilenă, 80 000 t/an propilenă și 80 000 t/an fracțiune C_4, în schimbul cărora primește polietilenă de joasă și înaltă densitate, polistiren, acrilonitril, etilenglicol și stiren monomer. În anul 1986, pe platforma de la Kalush, Uniunea Sovietică, care primește etilenă, propilenă și fracțiuni C_4 din Ungaria, se va pune în funcțiune o instalație proprie de piroliză, similară cu cea de la Leninvaroș, așa încît acești monomeri nu vor mai fi importați de către Uniunea Sovietică din Ungaria. În aceste condiții, R. P. Ungară va primi anual de la Kalush 60 000 t/etilenă în schimbul a 25 000 t polipropilenă pentru fibre. Aceasta va fi produsă la Leninvaroș într-o instalație nouă, ce va fi pusă în funcțiune pînă în anul 1986, la o capacitate de producție de 40 000 t/an.

ECN, 23 martie, 1981 M.L.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Aspecte termodinamice ale reacţiilor de schimb de anioni. 3. Studii calorimetrice şi de echilibru ale reacţiilor de schimb de anioni implicînd ioni organici. S-au studiat echilibrele de schimb ionic ale anionilor acizilor oxalic, maleic şi fumaric, pe o răşină anionitică puternic bazică, în formă de clorură. Au fost efectuate măsurători de echilibru şi calorimetrice în soluţie apoasă la 25°C, pentru a obţine parametrii termochimici ai reacţiei de schimb. Răşina în formă de clorură prezintă o selectivitate numai pentru anionul monovalent de acid maleic, în timp ce restul speciilor studiate nu sînt adsorbite în mod preferenţial de răşină. Selectivitatea pentru anionul monovalent de maleinat poate fi explicată, luîndu-se în consideraţie capacitatea acestui ion de a forma o legătură de hidrogen intramoleculară puternică. Datorită formării acestei legături, capacitatea de hidratare a ionului descreşte considerabil, ceea ce la rîndul lui influenţează sensibil distribuţia ionului între cele două faze. Energia liberă a sistemului este mult micşorată prin transferarea acestei specii slab hidratate în faza de răşină, unde permitivitatea relativă este mai mică decît cea a fazei de soluţie apoasă. Acest caz este un exemplu de sistem, în care selectivitatea nu este guvernată de interacţiunile în faza de răşină. Schimbările relativ mici ale entalpiei şi entropiei în reacţiile de schimb indică, de asemenea, lipsa unei interacţiuni puternice în faza de răşină.

MÁRTON, A., PAP, T. şi INCZÉDY, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 107, nr. 3, 1981, p. 203—212

A. W.

Determinarea rapidă a conductibilităţii termice a amestecurilor lichide. Conductibilitatea amestecurilor binare de lichide nu este aditivă. Curba conductibilităţii termice în funcţie de compoziţie este în general concavă şi prezintă o valoare minimă. În general, valorile conductibilităţii amestecului sînt mai mici decît media aritmetică a conductibilităţii componentelor. În literatură există diferite ecuaţii empirice, care permit evaluarea conductibilităţii termice a unui amestec de lichide. Dintre acestea, rezultate foarte bune se obţin cu ecuaţia Bates, care introduce un factor de caracterizare pentru a compensa abaterile de la liniaritate. Este propusă o nomogramă care permite calculul direct al conductibilităţii termice a amestecului fără încercări.

ZANKER, A., Hydroc. Process., 60, nr. 3, mart. 1981, p. 165—167

I. B.

Efectul tioureei şi al derivaţilor săi asupra supratensiunii hidrogenului pe electrodul de galiu picător. S-a studiat efectul tioureei şi al derivaţilor săi asupra supratensiunii hidrogenului pe electrodul picător de galiu, în soluţii de acid percloric. S-a stabilit că derivaţii de tiouree cercetaţi măresc viteza reacţiei de degajare a hidrogenului, iar acţiunea lor catalitică creşte în ordinea S-metiltiouree < tiouree < N,N'-dimetiltiouree < N,N'-dietiltiouree < N,N'-tetrametiltiouree la valori de potenţial mai negative ($\eta < -0{,}7$ V). Se emite ipoteza că acţiunea catalitică a aditivilor poate fi explicată prin adsorbţia lor pe suprafaţa electrodului şi prin formarea, cu participarea ionului H_3O^+, a unui complex de suprafaţă, a cărui descărcare necesită o energiei de actvare mai joasă decît descărcarea ionului H_3O^+.

SZABO, K şi TAKÁCS, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 107, nr. 2, 1981, p. 131—138

A. W.

Cinetica şi mecanismul oxidării unor compuşi organici cu sulfat de mangan. Au fost determinate spectrofotometric mecanismul şi cinetica oxidării acizilor tartric şi malic, a ciclohexanolului şi a alcoolului alilic cu ioni de mangan trivalent în mediu de acid sulfuric. S-a constatat că reacţia este de ordinul întîi în prezenţa unei concentraţii mici de ioni de mangan (0,01—0,15 m) şi de ordinul doi în cazul creşterii concentraţiei acestora la valori de 0,4—0,6 m. Viteza reacţiei de oxidare creşte relativ puţin cu concentraţia ionilor de hidrogen. Au fost determinate energia de activare şi entropia sistemului şi s-a presupus că etapa determinantă de viteză a procesului este eliminarea de hidrogen din produsele de oxidare.

AHMAD, F., BASWANI, V. S. şi KUMAR, S., J. Indian Chem. Soc., 58 nr. 2, febr. 1981, p. 162—165

I B.

Reacţia hidroxidului de magneziu cu silice solubilă în condiţii hidrotermice, sub temperatura critică. Scopul studiului a fost obţinerea unor informaţii cu privire la mecanismul formării de silicat la temperaturi ridicate şi presiuni mari. A fost cercetată viteza de formare a serpentinei şi talcului din $Mg(OH)_2$ în pulbere şi silice solubilă, la presiuni de vapori ale soluţiilor hidrotermice. În cercetările anterioare ale reacţiei de sinteză a sistemului $MgO-SiO_2-H_2O$, ca materii prime s-au folosit amestecuri de MgO solid (sau $Mg(OH_2)$) şi SiO_2 solid. În studiul de faţă, pentru observarea mai precisă a procesului reacţiei, $Mg(OH)_2$ solid este aşezat separat de SiO_2 solid, într-o autoclavă, astfel încît SiO_2 să poată reacţiona cu $Mg(OH)_2$ solid în stare de silice solubilă. Reacţia a fost efectuată în domeniul de temperatură de 250—360°C, la presiunea autogenă a autoclavei. În aceste condiţii, $Mg(OH)_2$ se transformă în talc, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, trecînd prin serpentină, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$:

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{+\ SiO_2} \text{serpentină} \xrightarrow{+\ SiO_2} \text{talc}$$

Reacţia este ireversibilă şi de ordinul unu. Transformarea serpentinei în talc este de asemenea o reacţie de ordinul unu. Formarea serpentinei se produce mai lent decît formarea talcului. Viteza de reacţie depinde de concentraţia în silice, în condiţiile hidrotermice, mai mult decît de temperatura de reacţie. În cursul reacţiei se modifică mărimea cristalitelor de $Mg(OH)_2$ şi de serpentină, dar mărimea cristalitelor de $Mg(OH)_2$ nu este influenţată de serpentina formată. Se consideră că etapa determinantă de viteză este formarea nucleelor cristalelor de serpentină sau talc. Această concepţie este valabilă, însă, numai în cazul pulberii de $Mg(OH)_2$ cu mărimi mici de particule, deoarece folosirea de particule mai mari conduce la o aparentă deviere de la curba model care descrie reacţia în două etape consecutive, ireversibile.

MURAISHI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 nr. 3, mart. 1981, p. 878—883

E. B.

Oxidarea acidului oxalic pe electrod de platină. Autorii au studiat oxidarea acidului oxalic pe electrod de platină, în funcţie de potenţial, de temperatură, de concentraţia acidului oxalic şi de *p*H. Ei au arătat că curbele reprezentative ale vitezei de reacţie în raport cu *p*H prezintă un maxim, care ar putea constitui o explicaţie a aparentei contradicţii dintre rezultatele experienţelor anterioare. Între acestea din urmă şi relaţiile cinetice se poate stabili o concordanţă satisfăcătoare, admiţînd următorul mecanism de reacţie: Specia care reacţionează este acidul oxalic nedisociat, a cărui concentraţie la un moment dat este definită de disociaţie. Acidul oxalic se adsoarbe reversibil. Adsorbţia decurge în condiţii Tiomkin. Pentru radicalii OH există un echilibru între suprafaţă şi soluţie. Etapa determinantă de viteză este reacţia acidului oxalic adsorbit cu radicalii OH adsorbiţi.

INZELT, Gy. şi SZETEY, Z., Magy., Kém. Folyóirat. 87. nr. 4, apr. 1981, p. 145—152.

A.W.

Studiul iodurării catalitice a unor soluţii de cetone alifatice în etanol. Iodurarea unor cetone alifatice catalizată de forma hidrogenată a răşinilor Dowex 50WX8 şi Amberlite IRC-50 a fost studiată în soluţii de etanol, constatîndu-se că viteza de reacţie a procesului global este de ordinul întîi şi nu depinde de concentraţia iodului, fiind proporţională cu cantitatea de răşină şi cu concentraţia

ionilor de hidrogen din faza catalitică. Procesul de amestecare nu afectează viteza de reacție. Prin modificarea tipului de solvent s-a observat că viteza de reacție scade cu micșorarea constantei dielectrice a sistemului. De asemenea a fost determinată influența temperaturii asupra vitezei de reacție și au fost evaluați parametrii termodinamici ai sistemului. Pe baza rezultatelor experimentale s-a presupus că etapa determinantă de viteză a procesului este reacția chimică pe centrii activi ai granulelor de catalizator.

BHATNAGAR, R. P. și SAKSENA, S. K., J. Indian Chem. Soc., **58**, nr. 1, ian. 1981, p. 53—55

I. B.

Catalizatori de zeolit Y pentru izomerizarea, pe cale industrială, a benzinei ușoare. Prin izomerizarea, pe catalizatori adecvați, o mare parte din *n*-parafine poate fi transormată în izoparafine, cu cifră octanică ridicată. Pentru o conversie cît mai bună trebuie să se lucreze la temperaturi cît mai scăzute. Catalizatorii de izomerizare sînt catalizatori bifuncționali alcătuiți dintr-o componentă cu proprietăți acide și o componentă cu proprietăți de hidrogenare-dehidrogenare. Componenta de hidrogenare-dehidrogenare folosește pentru menținerea acidității pe o perioadă lungă de funcționare. Componenta acidă este alcătuită de obicei din alumosilicați cristalini, aceștia avînd la suprafață centri activi care funcționează ca centri Brönsted. Adecvați în acest scop s-au dovedit zeoliții Y, care sînt schimbători de ioni. Pe baza unor lucrări de colaborare internațională cu privire la proprietățile suprafețelor și catalitice ale zeoliților Y, influențate prin schimb ionic, tratamente termice și prezență de metale nobile, în R.D.G. s-au dezvoltat o serie de catalizatori de zeolit Y (catalizator Leuna 8850, catalizator Leuna 8851 și catalizator Leuna 8852) pentru izomerizarea unor *n*-parafine care se găsesc în benzine ușoare industriale. Ei au permis mărirea eficienței procesului industrial de izomerizare a benzinelor ușoare, prin faptul că temperatura de reacție este mai mică, iar gradul de izomerizare și randamentul în produse lichide sînt mai mari.

BECKER, K., STEINBERG, K.-H., BREMER, H., DIMITROFF, Ch. KANAZIREW, V., NESTLER, K.-H. și MINACHEV, C. M., Chem. Tech. Leipzig, **33**, nr. 6, iun. 1981, p. 296—299

E.B.

Unele aspecte cu privire la polimerizarea stirenului cu ajutorul unor sisteme catalitice bazate pe compuși de aluminiu. Chimia și aplicațiile inițiatorilor cationici generați prin reacțiile dintre halogenuri de aluminiu și compuși organo-aluminici cu un număr de reactivi au fost revăzute recent de diferiți cercetători. În multe cazuri, aceste sisteme s-au dovedit a fi inițiatori foarte activi și eficienți pentru polimerizarea stirenului, dar ei sînt deseori dominate de procesele de terminare. Articolul prezentat se ocupă cu polimerizarea stirenului inițiată de sisteme catalitice care au fost folosite de autori în lucrări anterioare pentru polimerizarea izobutenei, dînd reacții fără terminări importante și cu caracteristici cinetice similare celor de la „polimerizări vii''. Studiul a fost efectuat cu scopul de a obține polimerizarea cinetic „vie'' a stirenului printr-un mecanism cationic, pentru realizarea unor noi elastomeri termoplastici stiren-izobutenă-stiren, prin polimerizarea succesivă a celor doi monomeri. Sistemele catalitice folosite au fost: $Et_2AlCl + Cl_2$; $AlCl_3$; $AlCl_3 + Cl_2$; $AlCl_3$ + izobutenă. Rezultatele au arătat că: stirenul în soluție de CH_3Cl nu este polimerizat de $AlCl_3$; stirenul în soluție de CH_3Cl este polimerizat de sistemele $Et_2AlCl + Cl_2$ și $AlCl_2 + Cl_2$, în mod similar, adică fără accelerație și randament cantitativ; stirenul în soluție de CH_2Cl_2 este polimerizat de sistemul $AlCl_3$ + izobutenă, cu accelerație și randament cantitativ. Se interpretează mecanismul inițierii acestei polimerizări.

DI MAINA, M., NARDUCCI, P. și PIZZIRANI, G., Chim. Ind. (Milano), **63**, nr. 4, apr. 1981, p. 253—256

E. B.

Proprietăți catalitice ale sistemului $Al_2O_3-AlF_3$. S-au studiat proprietățile catalitice ale probelor de $Al_2O_3-AlF_3$ în izomerizarea *n*-butenei și cracarea cumenului. Rezultatele măsurătorilor catalitice sînt discutate în lumina investigațiilor spectroscopice în IR și a studiilor structurale (difracția razelor X, microscopie electronică). S-a constatat că cea mai înaltă activitate catalitică pentru ambele reacții studiate este manifestată de probele conținînd 10% în greutate AlF_2. Datele spectroscopice au dus la concluzia că catalizatorii cu conținutul de fluorură de aluminiu menționat au cea mai mare concentrație de centri de acid Broensted. Acești centri s-au format datorită polarizării grupelor OH pe suprafața aluminei. O creștere ulterioară a conținutului de fluor reduce activitatea catalitică. Activitatea catalitică este influențată și de mărimea cristalitelor de AlF_2. Cristalite mai mari duc la o descreștere a activității catalitice.

KOWALAK, S., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **107**, nr. 1, 1981, p. 27—34

A. W.

Catalizatori pentru reacția de disproporționare a olefinelor. Se prezintă caracteristicile catalizatorilor folosiți pentru disproporționarea olefinelor, atît a celor heterogeni, cît și a celor omogeni. Cea mai mare importanță practică o au catalizatorii oxidici pe bază de molibden și wolfram, depuși pe suport de silcagel. Reacția de disproporționare a olefinelor poate fi catalizată și de o serie de compuși pe bază de complecși organometalici ai următoarelor metale: Ti, Zr, Rh, Nb, Fe, Cu, Os, Ag, Pd, U, Ir. Activitatea catalitică a catalizatorilor cercetați a fost testată în reacția de disproporționare a stilbenului și etilenei pînă la stiren.

OGONOWSKI, J. și GAJEWSKI, F., Chemik, **34**, nr. 5—6, mai-iun. 1981, p. 131—134

G. G.

Dehidrogenarea catalizată de metale a ciclohexanolului. S-a studiat transformarea ciclohexanolului pe catalizatori metalici din grupa VIII b, în domeniul de temperaturi 453—633°K, utilizînd drept gaz purtător hidrogen sau azot. În cazul catalizatorului de Co, s-a urmărit de asemenea, influența condițiilor de preparare asupra distribuției produselor. Distribuția produselor observată pe diferite metale a fost comparată pe baza raporturilor dintre diversele produse. În privința selectivității de produse, metalele cercetate pot fi împărțite în trei grupe: metale care provoacă dehidrogenare (Os, Co, Fe, Re, Ru); metale care provoacă aromatizare (Pd, Pt, Ni); Ir și Rh, care ocupă o poziție intermediară. Reacția față de hidrogen a acestor grupe este de asemenea diferită: în cazul primei grupe sînt accelerate în prezență de hidrogen reacțiile de hidrogenoliză, în cazul celei de a doua grupe sînt accelerate reacțiile de aromatizare, iar în cazul ultimei grupe sînt accelerate ambele reacții.

DOBROVOLSZKY, M., TÉTÉNYI, P. și PAÁL, Z., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **107**, nr. 4, 1981, p. 343—360

A. W.

Absorbția de CO_2 în soluții apoase: selectarea catalizatorilor pentru soluțiile de carbonat de potasiu. Folosirea soluțiilor apoase de carbonat alcalin sau etanolamină pentru absorbția continuă a CO_2 din fluxuri de gaze este o practică curentă. Sistemele tampon bicarbonat—carbonat au avantajul unei mari capacități pentru bioxid de carbon și a unei regenerări ușoare. Vitezele de absorbție nu sînt însă comparabile cu cele ale soluțiilor de amine solubile în apă. Deoarece viteza de absorbție a CO_2 este guvernată de o reacție chimică mai degrabă decît de difuziune, este convenabil să se găsească un catalizator care să mărească viteza reacției. Au fost propuși diferiți catalizatori în acest scop. Dintre procedeele industriale se menționează procesul Giammarco-Vetrocoke care folosește As_2O_3, glicină. Pentru a găsi noi catalizatori tot așa de eficienți ca promotorii Giammarco-Vetrocoke, dar nu așa de toxici, autorii au testat o serie de alți catalizatori pentru absorbția CO_2 în soluții de carbonat de potasiu. Catalizatorii au fost selectați pe baza constantei de viteză de ordinul pseudo-unu, ținînd seamă că reacția dintre CO_2 și fiecare catalizator în parte poate fi descrisă printr-un mecanism de ordin pseudo-unu. S-a putut stabili că unele noi neopentanolamine comerciale pot

mări constantele de viteză aproximativ de trei ori mai mult decît dietanolamina (folosită în procesul industrial Benfield). Au fost preparaţi doi noi compuşi prin reacţia dintre tetraetilenpentamină, respectiv trietilentetramină, cu formaldehidă. Aceşti compuşi conduc la viteze de reacţie superioare celor obţinute cu As_2O_3 şi glicină. Aceşti doi catalizatori nu sînt toxici şi pot înlocui arsenitul în utilizările lui industriale.

GIAVARINI, C. şi MORESI, M., Ing. Chim. Ital., 17, nr. 3—4, mart.-apr. 1981, p. 21—26

E. B.

CHIMIE ANALITICĂ

Creşterea gradului de precizie şi de siguranţă în metodologia de determinare a hidrogenului în aliajele de aluminiu, folosind extracţia în vid. Se descrie metoda de determinare a hidrogenului în aliajele de aluminiu, prin metoda încălzirii aliajelor în vid, urmată de extracţia amestecului gazos în regim dinamic şi de determinarea hidrogenului prin spectrometrie de masă. Se prezintă construcţia instalaţiei care permite realizarea unui vid de $(4-5).10^{-5}$ Pa. Reproductibilitatea metodei este de 4—7% relative, abaterea standard este de 0,005—0,03 $cm^3/100$ g, limita de detectare a hidrogenului în proba de 3 g este de $(6-7).10^{-7}$% vol. H_2.

DANILKIN, V A. şi TALAEV, V. S., J. Analit. Him., 36, nr. 6, iun. 1981, p. 1061—1067

G. G.

Determinarea seleniului(IV) şi a seleniului(VI) în materiale semiconductoare pe bază de argint. A fost pusă la punct o nouă metodă volumetrică pentru determinare Se(IV) şi Se(VI) în materiale semiconductoare pe bază de Ag_2SeO_4 şi Ag_2SeO_2. Metoda se bazează pe precipitarea cantitativă a ionilor $Se_2O_3^{2-}$ şi SeO_4^{2-} cu un exces de azotat de bariu, în mediu amoniacal. Excesul de $(Ba(NO_3)_2$ se titrează cu complexon III, folosind drept indicator albastru de metiltimol. În modul acesta se determină suma de Se(IV) şi Se(VI). Precipitatul se tratează cu o soluţie de 2m de $HClO_4$, care dizolvă cantitativ numai $BaSeO_3$. În soluţia de acid percloric se titrează Se(IV) cu permanganat şi apoi se determină prin diferenţă Se(VI). Metoda propusă este rapidă şi precisă.

MITROPOLITSKA, E., KOEVA, M. şi DODOVA, L., Him. Ind. (Sofia), nr. 5, mai 1981, p. 212—213

G. G.

Determinarea molibdenului prin extracţie cu β-dicetone şi fotometrare. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a molibdenului sub formă de β-dicetonaţi din soluţii apoase, care conţin o serie de impurităţi, urmată de fotometrarea complecşilor. Dintre β-dicetone, rezultate optime se obţin cu benzoilacetona (BA) şi cu 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolana-5 (FMBP). Au fost elaborate metodele de separare a Mo de Fe, W şi Re. S-a pus la punct metoda de dozare a molibdenului cu BA şi FMBP în prezenţa unor cantităţi de 20 de ori mai mari de Fe, de 100 de ori mai mari de W şi de 1000 de ori mai mari de Re.

MITKINA, L. I., MELCEAKOVA, N. V. şi PEŞKOVA, V. M., J. Analit. Him., 36, nr. 6, iun. 1981, p. 1099—1103

G. G.

Formarea complecşilor niobiului(V) cu N-benzoilfenilhidroxilamina în mediu de acid clorhidric. S-a stabilit că niobiul formează cu N-benzoilfenilhidroxilamina (BFHA), în mediu de acid clorhidric, doi complecşi, la un raport Nb:BFHA = 1:2, care se extrag cu uşurinţă cu cloroform. Primul complex se formează în soluţii 1,4—1,7 m HCl ($\varepsilon_{340} = 4900 \pm 100$), iar al doilea — în soluţii 9,8 — 10,5 m HCl($\varepsilon_{340} = 11\,200 \pm 100$). Folosind cel de-al doilea complex, a fost elaborată o nouă metodă analitică de dozare a niobiului prin extracţie şi fotometrare.

PILIPENKO, A. T., PATRATII, I. V. şi ZULFIGAROV, O. S., J. Analit. Him., 36, nr. 5, mai 1981, p. 908—913.

G.G.

Determinarea acidului ascorbic în mediu de fluorură cu permanganat de potasiu. Este prezentată o metodă precisă şi rapidă de determinare a acidului ascorbic prin titrare directă vizuală, potenţiometrică şi amperometrică în mediu de fluorură, folosind ca oxidant permanganat de potasiu. În condiţii optime de reacţie pot fi determinate cantităţi de circa 7,08 g de acid ascorbic, iar eroarea totală a metodei a fost de ± 1%. Din rezultatele experimentale obţinute s-a constatat că metoda cea mai indicată pentru dozarea microcantităţilor de acid scorbic este titrarea amperometrică.

HAMMAM, A. M. şi IDRISS, K. A., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 2, febr. 1981, p. 140—142

I. B.

Determinarea tiocarbamidelor. Tiocarbamide sintetizate recent (1-fenil-3-benzoil, 1-*p*-tolil-3-benzoil, 1-*p*-clorofenil-3-benzoil şi 1-piridil-3-benzoil-tiocarbamida) s-au dovedit foarte utile pentru diferite studii analitice. Aceasta a impus elaborarea unor metode cantitative de dozare a tiocarbamidelor. În acest scop au fost comparate rezultatele obţinute prin dozarea entalpimetrică, conductometrică şi potenţiometrică a soluţiilor de tiocarbamidă în acetonă şi s-a constatat că metoda cea mai avantajoasă era titrarea entalpimetrică.

SABDE D. S. şi KHARAT, R. B. J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 2, febr. 1981, p. 191—192

I. B.

Determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice în probe de protecţie a mediului ambiant prin utilizarea combinată a cromatografiei de lichide, gaze şi a cromatografiei de gaze cu spectrometria de masă. Hidrocarburile aromatice policiclice (PAH) se formează în diferite procese de ardere şi de descompunere, putînd fi puse în evidenţă în felurite probe luate din mediul ambiant. Efectul lor carcinogen este binecunoscut. Pentru concentrarea şi separarea preliminară a fracţiunii de PAH, autorii au elaborat o tehnică simplă de cromatografie de lichide (CL). Separarea s-a făcut în două trepte, folosind ca adsorbanţi silicagel, respectiv alumină. Analiza fracţiunii de PAH îmbogăţită prin CL s-a făcut prin cromatografie de gaze (CG), pe o coloană din capilare de sticlă umectate cu fază OV-1. Identificarea principalelor componente PAH s-a făcut utilizînd standarde de PAH şi prin determinarea indicilor de retenţie. În vederea verificării datelor de retenţie şi a identificării componentelor necunoscute, au fost efectuate determinări de CG-SM (cromatografie de gaze + spectrometrie de masă). Evaluarea cantitativă s-a făcut prin compararea înălţimii picurilor PAH cu cele ale unor cantităţi cunoscute de *n*-parafine ca standarde interne. Pierderile intervenite în cursul CL au fost determinate în experimente preliminare pe amestecuri standard de PAH, fiind luate în consideraţie drept corecţii la determinarea concentraţiei PAH în probele din mediul ambiant.

SZEPESY, L., LAKSZNER, K., ACKERMANN, L., PODMANICZKY, L., VIDA, L. şi LITERÁTHY, P., Mag . Kém. Folóyirat, 87, nr. 5. mai 1981, p. 201—209

A. W.

Cromatografia de lichide de înaltă presiune a unor derivaţi de triamcinolonă. Unii derivaţi de triamcinolonă au fost analizaţi prin cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC) pe o coloană de silice cu fază inversă. A fost posibilă separarea următorilor compuşi: triamcinolona, triamcinolon-acetonida, triamcinolon-16,17-(*p*-dimetilamino-benzilidena), triamcinolon-16,17-(*p*-dimetilamino-benziliden)-21(β-benzoilamino)izobutiratul şi triamcinolon-acetonido-21-(β-benzoilamino)izobutiratul. Aceşti derivaţi de triamcinolonă au fost determinaţi şi în preparate farmaceutice.

MUCK, S., GALLETTI, B. şi CELLETTI, P., Boll. Chim. Farm., 120, nr. 4. apr. 1981, p. 240—247

A. W.

Determinarea microbiologică a trimetoprimeri prin metoda de difuzine în agar. Determinarea microbiologică a trimetoprimei în plasmă se face prin stabilirea concentraţiilor inhibitoare minime folosind tehnica diluţiei în serie în medii solide sau lichide. În lucrare, autorii au încercat să determine trimetoprima microbiologic prin tehnica difuziunii în agar. Au fost investigaţi factorii care pot influenţa sensibilitatea determinării, ca: tipul organismului, mărimea inoculumului, prezenţa clorurii de sodiu eventual prezentă în agar, predifuziunea, peptone, eventual prezente în mediu etc. Întrucît trimetoprina se găseşte de obicei amestecată cu sulfametoxazol, metoda de difuziune în agar a fost aplicată şi la determinarea trimetoprinei în prezenţă de această sulfamidă.

TAWIL, G. G. şi YOUSEF, R. T., Pharm. Ind., **43**, nr. 5, mai 1981, p.491—493

E. B.

Determinarea colorimetrică a Clonidinei. Compusul relativ nou clorhidratul de 2-(2,6-dicloranilin)-2-imidazolină (Clonidină, Catapres) este un agent hipotensiv. Se cunoaşte puţin relativ la analiza lui. În articol se prezintă o metodă colorimetrică eficientă pentru determinarea cantitativă a Clonidinei în formă pură şi în preparatele ei farmaceutice. Metoda se bazează pe reacţia Clonidinei cu nitroprusiat de sodiu, în prezenţă de hidroxid de sodiu. Prin adăugare de acid boric concentrat rezultă o coloraţie violetă (λ_{max} 570 nm). Temperatura optimă de reacţie este în jur de 0°C. Culoarea atinge intensitatea maximă după 10 min şi se menţine astfel circa 120 min. Deşi culoarea ascultă de legea lui Beer pentru cantităţi de 200—1500 μg de Clonidină, folosirea unui standard de comparaţie cu testul este necesară pentru obţinerea de rezultate concludente. S-a urmărit influenţa hidroxidului de sodiu, a nitroprusiatului de sodiu, a timpului şi temperaturii asupra intensităţii culorii dezvoltate. În cazul tabletelor de Clonidină, medicamentul trebuie extras în prealabil întrucît excipientul poate avea efect de adsorbţie sau de interferare, ceea ce conduce la rezultate mai mici la analiză.

TAWAKKOL, M. S., JADO, A. I. şi ABOUL-ENEIN, H. Y., Arzneim.-Forsch. / Drug Res., **31** (II), nr. 7, iul. 1981, p. 1064—1066

E. B.

Metodă rapidă de determinare a bitumului, a apei şi a impurităţilor solide în şisturile bituminoase. A fost elaborată o metodă simplă şi rapidă de determinare a conţinutului de bitum, de apă şi de solide din şisturile bituminoase de Athabasca. Cu ajutorul unui amestec de solvenţi (74% toluen şi 26% alcool izopropilic) se extrag din şisturi substanţele bituminoase şi apa, formînd astfel o fază lichidă omogenă. Conţinutul de bitum din această soluţie se poate determina gravimetric. Apa se determinată prin titrare Karl Fischer, iar conţinutul de impurităţi solide se stabileşte gravimetric sau prin diferenţă.

BALL, D. L., COOKE, E. D., COOLEY, J. M., HAMILTON, M. C. şi SCHUTTE, R., Can. J. Chem., **59**, nr. 10, 15 mai 1981, p. 1527—1530

I. B.

Detector automat pentru gaze toxice în atmosfera de lucru. Pe principiul fotocolorimetriei pe hîrtie a fost construit un nou tip de detector pentru gazele toxice din atmosfera de lucru. Aparatul, care funcţionează pe principiul reflectării totale a luminii de către hîrtia sensibilă, este prevăzut cu o fotodiodă de siliciu, avînd o sensibilitate specifică la lumină. Măsurătorile se fac prin determinarea timpului necesar pînă la atingerea unei anumite intensităţi a culorii hîrtiei fotosensibile, la o viteză constantă de trecere a unui jet din aerul cercetat prin aparat. Tipul gazului toxic conţinut în aer se determină folosind hîrtii reactive specifice.

TABAKOV, N., IVANOV, D. şi DJOBOV, I., Him. Ind. (Sofia), nr. 5, mai 1981, p. 200—202

G. G.

Detector electrocinetic pentru cromatografie de lichide în fază inversată. Prin utilizarea cromatografiei în fază inversată au fost studiate caracteristicile fundamentale ale unui detector electrocinetic pentru cromatografia de lichide cu performanţe ridicate, al cărui principiu de operare se bazează pe măsurarea unui curent gazos la extremităţile unui grup de tuburi capilare de sticlă. Detectorul este sensibil la compuşii uşor ionizabili, cum sînt acizii carboxilici şi aminele, însă poate fi utilizat şi pentru compuşi neionici, limitele de detecţie fiind de 10^{-8}g, respectiv 10^{-4} g. Cea mai mică cantitate detectată a fost de $5{,}8.10^{-9}$.

TERABE, S., YAMAMOTO, K. şi ANDO, T., Can. J. Chem., **59**, nr. 10, 15 mai 1981, p. 1531—1537

I. B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Mecanismul hidrolizei polifosfaţilor. 5. Influenţa cationilor asupra hidrolizei piro- şi trifosfaţilor. Într-o lucrare anterioară, unul din autori (M. Watanabe) a discutat mecanismul reacţiei între o moleculă de apă şi ionul fosfat, la hidroliza polifosfaţilor, folosind solvenţi organici apoşi. El a arătat că viteza de hidroliză a fosfaţilor în formă de lanţuri sau cicluri mici este afectată de nucleofilicitatea moleculelor de apă şi că hidroliza este de tipul S_N2. În articolul de faţă se discută influenţa cationilor de metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu şi unele metale de tranziţie asupra hidroliza piro- şi trifosfaţilor. Pentru studiul acestei influenţe s-au adăugat cloruri metalice (în concentraţii de 0,1 mol. dm^{-3} soluţie apoasă) la soluţii apoase de fosfaţi (în concentraţii de 0,025 mol. dm^{-3}). S-a constatat că hidroliza fosfaţilor, în mediu acid, este întîrziată de prezenţa de cationi de metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu, mangan (II), cobalt (II), nichel (II), cupru (II) şi zinc (II), secvenţa eficacităţii fiind în ordinea valenţei cationului: trivalent > bivalent > monovalent. În grupă din sistemul periodic, eficacitatea descreşte de sus în jos. Astfel, la elementele tipice $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ Apoi: $Al^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$. În mediu alcalin, însă, cationii de metale alcaline accelerează hidroliza fosfaţilor, eficacitatea descrescînd cu creşterea razei ionice. Au fost calculaţi parametrii de activare pentru hidroliza piro- şi trifosfaţilor. Se discută mecanismul acestei reacţii de hidroliză sub acţiunea cationilor adăugaţi.

WATANABE, M., MATSUURA, M. şi YAMADA, T., Bull. Chem. Soc., Jpn., **54**, nr. 3, mart. 1981, p. 738—741

E. B.

Mecanismul procesului de hidratare a CaO şi MgO. Pentru tehnologia materialelor de construcţie prezintă un deosebit interes studiul sistemelor $CaO-H_2O$ şi $MgO-H_2O$, care pot fi considerate sisteme-model, datorită structurii simple a oxizilor, compoziţiei lor chimice monominerale, identităţii structurii cristaline şi similitudinii proprietăţilor. S-a stabilit că în sistemele studiate se manifestă două tipuri de reacţii de hidratare. În cazul CaO, prin reacţie cu apa, pe suprafaţa oxidului se formează faze metastabile, de tipul $CaO.nH_2O$, care se distrug, formînd soluţii suprasaturate, din care cristalizează $Ca(OH)_2$. Reacţia dintre MgO şi apă decurge prin adiţia directă a apei la structura cristalină a oxidului.

JAROV, E. F., Izv. Vişşih Ucebn. Zavad., Him. Him. Tehnol., **24**, nr. 5, mai 1981, p. 608—611

G. G.

Dezvoltări recente în chimia compuşilor cu sulf-azot anionii ciclici S-N. Compuşii cu legături sulf—azot se caracterizează printr-o stabilitate ridicată a legăturii S—N, prin tendinţa lor de a forma cationi şi anioni şi prin polimerizarea lor uşoară, care conduce la formarea de lanţuri lungi cu cicluri de 6, 8 şi 10 atomi. Unii compuşi cu legături S—N su devenit interesanţi pentru fabricarea de polimeri, care, spre deosebire de polimerii cu atomi de carbon, sînt foarte inflamabili. Prin introducerea de fluor

în aceşti polimeri s-au obţinut intermediari preţioşi pentru producerea de insecticide şi de pesticide. Recent s-a descoperit că polimerii $(SN)_x$ au proprietăţi de conductibilitate şi devin superconductoare la temperaturi scăzute.

SHARMA, R. P. şi VERMA, R. D., J. Scient. Ind. Res., 40, nr. 1, ian. 1981, ian. 1981, p. 34—39

I. B.

Procesul de oxidare cu oxigen molecular, la temperaturi joase, a hidrogenului sulfurat, pe zeoliţii de tipul fayasitului. Se prezintă rezultatele cercetărilor privind reacţia de oxidare a H_2S cu oxigen molecular şi cu bioxid de sulf, la temperaturi cuprinse între 25 şi 185°C, folosind drept catalizatori zeoliţi de tip NaX şi NaY, în sistem continuu de trecere a amestecului gazos peste catalizator. S-a stabilit că la un timp de contact de 2.10^{-4} ore şi la temperatura de 185°C, pe ambele tipuri de zeoliţi, se realizează un randament de oxidare a H_2S de circa 100%.

ZIÓLEK, M. şi DUDZIK, Z., Przem. Chem., 60, nr. 5, mai 1981, p. 280—282.

G. G.

Extragerea complexului vanadiu(V)-violet de pirocatechină cu bromură de tridodeciletilamoniu. Extragerea unor asociaţii ionice formate între anioni de metal-complex cu cationi organici mari oferă perspective pentru separarea multor metale deoarece extragerea asociaţiilor ionice are loc rapid şi anionii de metal-complex pot fi extraşi cu uşurinţă. Autorii au studiat extragerea cantitativă a vanadiului (V) din soluţii apoase în tetraclorură de carbon ca sistem ion—asociaţie format între anionul complex de violet de pirocatechină şi sarea de tridodeciletilamoniu. S-a constatat că *p*H-ul optim este 5. Urmărindu-se spectrele de absorbţie a complexului ternar extras în tetraclorura de carbon şi a anionului complex vanadiu (V)-violet de pirocatechină s-au observat maximele de adsorbţie la 570, respectiv 550 nm. Domeniul de concentraţie optimă pentru violetul de pirocatechină este 6.10^{-5} — $1{,}25.10^{-4}$ mol/l, iar cel al bromurii de tridodeciletilamoniu pentru extracţia cantitativă este 4.10^{-4} — 5.10^{-5} mol/l. Raportul de distribuţie şi absorbtivitatea molară au fost $1{,}78.10^2$, respectiv $4{,}0.10^4$ l. $mol^{-1}.cm^{-1}$. Raporturile molare vanadiu (V) : violet de pirocatechină din complexul ternar şi în anionul complex vanadiu(V)-violet de pirocatechină sînt 1 : 2, respectiv 1 :1. Compoziţia complexului ternar a fost estimată a fi $V(VP)_2(R_3R'N)_2$. Constanta de extracţie este log K_{ex} — 12,58. Se discută şi influenţa ionilor străini.

SHIJO, Y., SHIMIZU, T. şi SAKAI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, nr. 3, mart. 1981, p. 700—702

E. B.

CHIMIE ORGANICĂ

Aciclorurarea şi reacţii similare ale fluoretilenelor folosind $AlCl_3$ şi $FeCl_3$. Autorii au studiat reacţiile diferitelor cloruri de acizi carboxilici cu mono-, di- şi trifluoretilene folosind $AlCl_3$ şi $FeCl_3$ drept un acid Lewis. În reacţiile catalizate de $AlCl_3$, are loc o reacţie de schimb fluor—clor, în timp ce în reacţiile catalizate de $FeCl_3$ se observa o condensare de tip Claisen, cu formare de β-dicetone. Din rezultatele obţinute se conclude că trifluoretilena este aciclorurată folosind $AlCl_3$ în condiţii mai puţin viguroase decît în cazurile mono- şi difluoretilenelor şi că atunci cînd se foloseşte $FeCl_3$ formarea β-dicetonelor are loc dominant deoarece acilarea de tip Claisen are loc mai repede decît aciclorurarea.

ISHIKAWA, N., IWAKIRI, H., EDAMURA, K. şi KUBOTA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, nr. 3, mart. 1981, p. 832—835

E. B.

Sulfuri organice în petrochimie: caracterizare, preparare, analize, aplicaţii. În fracţiunile petroliere există o mare varietate de sulfuri organice, de la sulfuri alchilice la sulfuri complexe ciclice. Natura acestor compuşi nu a fost încă complet elucidată, însă problema a devenit din ce în ce mai actuală datorită prelucrării de ţiţeiuri cu conţinut ridicat de sulf, 0,05—14% greutate. Sulfurile organice pot fi reprezentate prin formula $R-S-R'$, în care R şi R' pot fi aceiaşi sau diferiţi, de natură alifatică, aromatică sau heterociclică. De asemenea au fost identificaţi şi compuşi $R-S_n-R'$, în care n este mai mare de 3. Sînt prezentaţi diferiţi compuşi identificaţi, metode de preparare şi de analiză şi aplicaţiile acestora.

AGRAWAL, B. B. şi JAIN, V. K., J. Scient. Ind. Res., 40, nr. 1, ian. 1981, p. 40—41

I. B.

Adiţia hidrocarburilor aromatice la tiofeni aromatici condensaţi, catalizată de clorura de aluminiu. 2. 1,2-naftotiofenul. Naftotiofenul reacţionează cu hidrocarburile aromatice în prezenţa clorurii de aluminiu la 20°C şi conduce fie la 3-aril-2,3-dihidro-1,2-naftotiofen prin adiţie la dubla legătură 2,3, fie la 2,3-dihidro-1,2-naftotiofen prin eliminarea unui ion hidrură. În funcţie de condiţiile de reacţie se pot obţine şi produse secundare. La temperaturi mai ridicate a fost izolat şi compusul 2-aril-1,2-naftotiofen. S-a încercat să se dirijeze formarea diferiţilor compuşi prin gradul de protonare a naftotiofenului prin folosirea de $AlCl_3$ umedă, intermediarul electrofil obţinut reacţionînd cu substratul aromatic.

CLARK, P. D. şi McKINNON, D. M., Can. J. Chem., 59, nr. 9, 1 mai 1981, p. 1297—1302

I. B.

Sinteza şi reacţiile 2,3-cicloalchil-4-oxo-4H-pirido [1,2-a]-pirimidinelor. Autorii au sintetizat pentru scopuri farmacologice numeroase 2,3-tri-, tetra-penta- şi hexametilen-4H-pirido [1, 2-a] pirimidin-4-one prin condensarea β-cetocarboxilaţilor şi a 2-aminopiridinelor substituite, în acid polifosforic sau în clorură de fosforil—acid polifosforic. Ei au studiat stabilitatea şi reacţiile acestor compuşi. Au reuşit să transforme cu randamente bune 4H-pirido [1,2-a]pirimidin-4-ona substituită în poziţia 6, în derivaţi 1,8-naftiridinici, independent de numărul de termeni ai inelului C. Se discută diferenţele caracteristice apărute în spectrele în IR şi UV ale pirido-pirimidinelor şi al naftiridinelor corespunzătoare. Hidrogenarea catalitică a pirido [1,2-a] pirimidin-4-onelor furnizează derivaţii 6,7,8,9-tetrahidropirido [1,2-a]pirimidin-4-onici corespunzători. Au constatat că inelele A şi C ataşate de inelul de pirimidinonă în soluţii de tetrahidropirido [1,2-a]-pirimidin-4-one nesubstituite sînt flexibile şi, în acelaşi timp, în derivaţii 6-metilici predomină conformerul conţinînd grupa 6-metilică în poziţie axială.

BERNÁTH, G., FÜLÖP, F., HERMECZ, I., MÉSZÁROS, Z. şi TÓTH, G., Mag . Kém. Folyoirat, 87, nr. 7, iul. 1981, p. 293—301

A. W.

Polimeri de coordinaţie conţinînd metale. 10. Polimeri sintetizaţi din acizi dicarboxilici şi ioni metalici şi studiul lor. Complecşii acizilor dicarboxilici cu metale bivalente pot fi consideraţi în numeroase cazuri drept compuşi polimeri. Formarea polimerilor cristalini sau amorfi depinde de tipul ionului metalic, de ligandul de dicarboxilat şi de condiţiile de sinteză. După îndepărtarea apei coordinate, se poate produce un deficit de ligand, care duce la transformări de structură şi, în multe cazuri, la formarea unui polimer amorf. Ionii acizilor dicarboxilici acţionează ca liganzi mono- sau didentaţi; funcţionalitatea lor în polimer este variabilă. Prin analiză termică diferenţială şi difractograme de raze X s-au putut pune în evidenţă transformările structurale. Stabilitatea termică a fost influenţată în primul rînd de ionul folosit, ea fiind de sens opus cu stabilitatea termodinamică.

VANCSONÉ-SZMERCSÀNYI, I., Mag . Kém. Folyóirat, 87, nr. 6, iun. 1981, p. 241—250

A. W.

Analogi cardenolidici. 2. Metodă îmbunătăţită pentru aplicarea reactivului Fétizon la sinteza glicozidelor cardiace. Tehnicele folosite pentru a mări randamentele la sintezele glicozidelor cardiace includ folosirea unor catalizatori ca: oxid deargint, carbonat de argint, reactivul Fétizon şi cianura mercurică şi folosirea distilării azeotropice în timpul reacţiei. Cele mai mari randamente au fost obţinute folosind reactivul Fétizon (carbonat de argint fin, depus pe celită). Autorii au stabilit o metodă îmbunătăţită folosind o combinare de reactiv Fétizon cu săruri mercurice (cianura şi bromura). În prezenţa acestui catalizator, geninele reacţionează cu uşurinţă, reacţia avînd loc la temperatura camerei, cu 1-brom-zaharuri peracetilate formînd glicozide acetilate. Durata reacţiei este 30—60 min. Practic, nu au loc reacţii secundare. Prin deacilare cu trietilamină/metanol/apă în raport 20:20:1, rezultă glicozida liberă. Pentru dovedirea structurii s-au utilizat spectroscopia de masă cu ionizare chimică, spectroscopia RMN şi compararea constantelor fizice cu datele publicate. La testarea compuşilor pentru activitatea inotropică s-a constatat că restul de zahăr are o influenţă profundă asupra potenţei inotropice.

BROWN, L., BOUTAGY, j. şi THOMAS, R., Arzneim.-Forsch. / Drug Res., 31 (II), nr. 7, iul. 1981, p. 1059—1064

E. B.

INGINERIE CHIMICĂ

Recuperarea solvenţilor din aer prin adsorbţie. Articolul tratează amănunţit purificarea prin adsorbţie a aerului poluat cu componenţe de natură organică, avînd în vedere în special recuperarea componenţelor organice poluante. Autorii prezintă o instalaţie pentru purificarea aerului cu comanda automată, de scară semiindustrială şi cu funcţionare ciclică. Experienţele efectuate pe această instalaţie pot servi ca bază pentru proiectarea unei instalaţii de dimensiuni industriale. Articolul se ocupă de modelarea matematică a procedeelor realizabile cu ajutorul instalaţiei de purificare a aerului elaborate de autori. Utilizînd modelul matematic adecvat al instalaţiilor, ei au determinat duratele optime ale ciclurilor, pe baza cărora se poate proiecta un sistem de purificare a aerului cu funcţionare continuă.

MÁRTON, G ., DENCS, B., SZOKONTA, L. şi VIGH, K., Mag , Kém. Lapja, 36, nr. 3 mart. 1981, p. 148—154

A. W.

Influenţa condensării vaporilor de apă asupra măririi particulelor de aerosoli, cu privire la separare de praf. Separarea unor prafuri dispersate coloidal, cu diametre de 0,1—1 μm. din gaze industriale reziduale reprezintă unul din cele mai anevoioase procese de separare. În dependenţă de mărimea particulelor şi de viteza aerosolilor rezultă diferite mecanisme de separare. Largă aplicare pentru îmbunătăţirea separării prafurilor a găsit metoda măririi particulelor de praf înainte de procesul de separare. Această mărire de particule se poate realiza în esenţă prin coagularea particulelor sau prin condensarea vaporilor de apă pe suprafaţa particulelor. În articol se arată că mărirea particulelor de praf cu ajutorul condensării vaporilor de apă prin răcire pe suprafeţe reci este foarte adecvată pentru separare. Se prezintă instalaţia experimentală folosită în acest scop. Din rezultatele obţinute cu această instalaţie reiese că la micşorarea vitezei aerosolilor şi la mărirea cantităţii de vapori de apă condensaţi, funcţiile de repartiţie sînt deplasate în sensul diametrelor mai mari de particule. Metoda prezentată este mai bună din punct de vedere energetic decît cea cu duze Venturi convenţionale. Debitul optim de vapori de apă la o coagulare maximă de particule a fost determinat pe instalaţia experimentală cu circa 0,5 kg/m³ şi corespunde cantităţii de apă consumată de cele mai noi instalaţii de desprăfuire pe cale umedă, chiar cu duze Venturi.

KONIECZNY, G., SCHULTZ, F., KULIK, B. şi MIELCZAREK, M., Chem. Tech. (Leipzig), 33. nr. 6, iun. 1981, p. 288—291

E. B.

Modelarea hidrodinamicii sistemelor binare solid—lichid aflate sub agitare mecanică. Au fost deduse relaţiile matematice care exprimă corelaţia dintre viteza critică a agitatorului axial care pune în mişcare un sistem format din particule solide într-un lichid şi cele mai importante variabile ale sistemului. Au fost construite modele care includ geometria vasului de agitare, caracteristicile procesului de sedimentare a suspensiei model şi hidrodinamicii procesului de agitare. Valabilitatea expresiilor matematice deduse a fost verificată experimental, folosind un agitator cu trei palete. Datele obţinute confirmă posibilitatea utilizării modelului în proiectarea agitatoarelor pentru sisteme binare solid-lichid.

MUSIL, L. VEK, J., Chem. Prům., 31(56), nr. 6, iun. 1981, p. 277—282

G. G.

Dependenţa parametrilor procesului de filtrare de proprietăţile umpluturii filtrante a filtrelor pentru purificarea apei. În prezent, în vederea măririi eficienţei procesului de filtrare a apei, nisipul cuarţos se înlocuieşte frecvent cu umpluturi mai active, ca: tufuri vulcanice, anumite minereuri calcinate ş.a. Autorii au dedus formulele matematice care descriu parametrii procesului de filtrare în funcţie de caracteristicile fizice ale materialelor granulate utilizate pentru umplerea filtrelor.

IAROŞEVSKAIA, N. V. şi NAKORCEVSKAIA, V. F., J. Pricl. Him. 54, nr. 5, mai 1981, p. 1103—1109

G. G.

Calculul debitului de fluid care străbate un strat de umplutură. O metodă directă de calcul a debitului de fluid, care trece printr-un strat de umplutură cu particule sferice a fost elaborată de Nguyen. Metoda elimină calculul prin încercări şi permite determinarea diametrului coloanei, a căderii de presiune pe strat şi a diametrului particulelor de umplutură. Pentru aplcarea rapidă a acestei metode se propune efectuarea calculelor cu ajutorul unui calculator electronic. Programul de calcul propus poate fi efectuat cu un minicalculator programabil Texas Instruments Ti 59. Este prezentat un exemplu complet de calcul.

PANCUSKA, V. I., Hydroc. Proc., 60, nr. 3, mart. 1981, p. 103—104

I. B.

Fracţionarea limită a unor amestecuri binare în coloane cu umplutură, sub reflux total. Studiul regimului staţionar la care tinde asimtotic o unitate de distilare discontinuă cînd operează sub reflux total, a condus la dezvoltarea unui model fizico-matematic care permite prevederea pe cale teoretică a limitelor de puritate ce pot fi atinse într-o coloană cu umplutură. Acest model dă nişte corelaţii analitice între înălţimea minimă a umpluturii şi separarea urmărită, corespunzînd condiţiilor operative ale sistemului şi caracteristicilor fazei solide. Corelaţiile obţinute sînt în concordanţă cu comportarea coloanei în cazul unor amestecuri greu de separat. De asemenea, ele concordă cu ecuaţia lui Lewis şi Matheson. Rezultatele obţinute se prezintă în formă analitică chiar în cazul mai general şi complex în care rezistenţa de transfer de masă este repartizată între faza lichidă şi faza gazoasă.

PELOSO, A., PALAZZI, E. şi FUMAROLA, G., Ing. Chim. Ital., 17, nr 3—4. mart.-apr. 1981, p. 27—31

E. B.

Reamestecarea fazei lichide în coloane cu bule, cu umplutură. Coloanele cu bule, mult aplicate pentru reacţii gaz/lichid, prezintă, pe lîngă avantajele unei construcţii simple şi unui bun transfer de căldură, dezavantajul unei mari reamestecări a fazei lichide. Gradul de reamestecare este indicat de obicei în forma coeficientului de dispersie axială, avînd ca bază modelul unui curent căruia îi este suprapus un proces de lucru stohastic, turbulent, în sens axial. Influenţa parametrilor operaţionali asupra coeficientului de dispersie a coloanelor cu bule umplute cu inele metalice (Raschig sau Pall), care funcţionează în contracurent poate fi redată în forma $Pe_g = f(Ga, Re_g, H/D)$, unde Pe_g este indicele Peclet, Ga — indicele Galilei, Re_g —

indicele Reynolds, H — înălţimea coloanei, D — diametrul coloanei. Cu ajutorul unor diagrame sînt discutate dependenţele proprietăţilor fizice şi operaţionale. Inelele Pall nu pot suprima complet turbulenţele şi reamestecarea în coloane cu bule cu diametrul mai mare de 20 cm, astfel încît, pentru acest domeniu, trebuie să se folosească o formulă empirică stabilită pentru coeficientul aparent de dispersie. Inele Raschig pot, însă, înlătura o reamestecare. Se dau indicaţii cu privire la măsurarea neperturbată a reamestecării.

GESTRICH, W. şi HARTH, H., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 5, mai 1981, p. 308—314

E. B.

Transferul de masă în electrozi cilindrici. Articolul cuprinde transferul de masă pe electrozi circulari de cupru. A fost aplicată o metodă electrochimică şi valorile obţinute au fost cuprinse într-o formulă empirică care conţine diferitele variabile hidrodinamice la lustruirea electrolitică a suprafeţelor circulare ale anozilor de cupru. Drept electrolit s-a ales acidul fosforic, întrucît dă un domeniu constant pentru curentul limită. S-a constatat că densitatea curentului limită creşte cu micşorarea înălţimii electrozilor, precum şi cu micşorarea raportului anozi/catozi, ca urmare a acţiunii de amestecare a hidrogenului rezultat.

ISMAIL, M. I., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 6, iun. 1981, p. 310—312

E. B.

Metodologia la extrapolarea reactoarelor chimice. O trecere directă de la laborator la scară industrială este posibilă numai în rare cazuri. De obicei mai sînt necesare una sau mai multe încercări. Problema constă în efectuarea acestei lucrări auxiliare pentru obţinerea de informaţii suplimentare, cît se poate de repede şi cu cheltuieli minime. Aici, metodologia pentru dezvoltarea procedeului, adică extrapolarea, este predominant importantă pentru reuşita procedeului. Metodologia trecerii la o scară superioară nu se referă numai la reactorul chimic ci şi la toate componentele esenţiale ale unui procedeu chimic. Sînt discutate diferite probleme legate de metodologia dezvoltării procedeului şi aplicarea teoriei similitudinii la extrapolare. Se arată modul după care modele matematice pot fi aplicate pentru extrapolarea unor procedee. Pe bază de exemple se explică considerentele referitoare la metodologie. Pentru evidenţierea unor puncte de vedere deosebit de importante au fost alese pentru exemple, două tipuri de reactoare, şi anume reactorul monofazic şi reactorul catalitic cu pat fix, cu flux de două faze.

TRAMBOUZE, P., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 5, mai 1981, p. 344—351

E. B.

Instalaţie de desprăfuire pentru furnale electrice cu cuvă scundă. Furnalele electrice cu cuvă scundă sînt folosite în industrie pentru fabricarea carbidului, a unor feroaliaje şi a siliciului şi aliajelor cu siliciu. La procesele de reducere rezultă cantităţi mari de gaze reziduale calde, care antrenează praf. În articol se discută sursele de prafuri rezultate la fabricarea carbidului şi a unor feroaliaje, sistemele de desprăfuire şi criteriile pentru alegerea filtrelor. Se arată în ce măsură dezvoltarea sistemului de desprăfuire furnal — schimbător de căldură — filtru este influenţată de recuperarea căldurii, ţinînd seamă de costurile de energie.

MAIER, H. şi WINTER, K., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 5, mai 1981, p. 314—319

E. B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Extragerea uraniului din apa de mare. Cercetări şi dezvoltări pentru obţinerea uraniului din apa de mare au fost efectuate în Anglia, precum şi în alte ţări, mai ales în Japonia, Republica Federală Germania, Statele Unite ale Americii şi Uniunea Sovietică. Studiile efectuate trebuiau să ţină seamă în primul rînd de trierea materialelor cu mare selectivitate la adsorbţia uraniului, în concentraţii mici, din faza apoasă şi, în al doilea rînd, de alegerea unei staţii pilot adecvate şi care să ţină seamă şi de costurile de producţie. În articol se discută procesul extracţiei uraniului din apa de mare şi materialul adsorbant, atît în ceea ce priveşte sinteza, cît şi caracteristicile acestuia. Se face o comparaţie între aceste materiale.

BARACCO, L., DEGETTO, S., MARANI, A. şi CROATTO, U., Chim. Ind. (Milano), 93, nr. 4, apr. 1981, p. 257—263

E. B.

Solubilizatea silicaţilor naturali în procesul de leşiere la temperaturi joase a aluniţilor. Valorificarea aluminei conţinute în aluniţii naturali se realizează în practică prin leşierea materiei prime cu soluţii de aluminat de sodiu. S-a stabilit că, în vederea pasivării procesului de solubilizare a SiO_2 conţinut în materia primă nebauxitică, este indicat ca temperatura procesului de leşiere să nu depăşească 95°C. Pierderile de alumină şi de sulfat de potasiu, datorite formării alumosilicaţilor alcalini hidrataţi, se pot reduce prin scurtarea timpului de menţinere a soluţiilor recirculate în decantoare.

BÎKOV, A. D., J. Pricl. Him. 54, nr. 5, mai 1981, p. 1080—1083

G. G.

Precipitarea continuă a hidroxidului de magneziu. Relaţia dintre condiţiile de precipitare şi viteza de filtrare a precipitatului. S-a determinat relaţia dintre rezistenţa specifică de filtrare a suspensiei de $Mg(OH)_2$ şi timpul de retenţie al suspensiei într-un reactor de precipitare cu funcţionare continuă. Suspensia de $Mg(OH)_2$ s-a preparat din soluţii cu concentraţia de 0,5; 0,75; 1,0 şi 1,5 m de $CaCl_2$, prin adăugare de soluţii 1,0; 1,5; 2,0 şi 3,0 m de NaOH, la temperatura de 25°C. S-a stabilit că între limitele de concentraţii cercetate, porozitatea turtei filtrate de $Mg(OH)_2$ variază liniar cu concentraţia celor două soluţii, descrescînd cu scăderea concentraţiilor acestora. Au fost deduse ecuaţiile, prin respectarea cărora se poate realiza optimizarea tehnologiei de precipitare a $Mg(OH)_2$.

SÖHNEL, O. şi MATEJCKOVÁ, E., Chem. Prům., 31(56), nr. 6, iun. 1981, p. 285—288

G. G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Coprecipitarea compuşilor fosfatici în procesul de cristalizare a gipsului din soluţii de acid fosforic. S-a cercetat influenţa impurităţilor, ca: acidul hexafluosilicic, compuşi de Mg, Al şi Fe, asupra coprecipitării unor compuşi fosfatici împreună cu sulfatul de calciu dihidrat. Cristalizarea $CaSO_4$ s-a făcut cu H_2SO_4, la temperatura de 75°C, din soluţii de acid fosforic care conţineau 15 şi 25% P_2O_5. S-a stabilit că mărirea conţinutului de P_2O_5, insolubil în apă, din faza solidă, se datoreşte formării unor soluţii solide de sulfat de calciu dihidrat şi de fosfat dicalcic, izomorfe în condiţiile date. În cazul prezenţei în materia primă a unor cantităţi apreciabile de impurităţi (Mg, Al, Fe), se recomandă cristalizarea gipsului ca semihidrat.

IVANCENKO, L. G., GULLER, B. D., ZINIUK, R. I. şi VAŞKEVICI, N. G., J. Pricl. Him., 54, nr. 5, mai 1981, p. 1001—1006

G. G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Purificarea apelor glicerinoase folosind schimbători de ioni. Purificarea apelor glicerinoase şi separarea glicerinei pure se face de obicei prin distilarea sau cu ajutorul schimbătorilor de ioni. În lucrarea prezentată, autorii arată rezultatele cercetărilor cu privire la aplicarea schimbătorilor de ioni de tip Wofatit pentru purificarea apelor glicerinoase rezultate la scindarea necatalitică a unor grăsimi nerafinate. Aceste ape sînt puternic impurificate de substanţe colorate. Prepurificarea apelor glicerinoase brute şi aplicarea acidului clorhidric pentru regenerarea schimbătorului de ioni conduce la o durată lungă de funcţionare şi o mare capacitate de sorbţie a schimbătorului

de ioni. Glicerina obţinută prin purificarea apelor glicerinoase, urmată de concentrare, corespunde cerinţelor de calitate pentru glicerina obţinută prin distilare. Metoda de purificare descrisă prezintă şi interes economic.

TERELAK, K., MAJCHRZAK, M., SZYBOWSKA, M. şi BOGACZEK, J., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 6, iun. 1981, p. 315—316

E. B.

Tehnologia cristalizării şi pulverizării grăsimii şi a materialelor asemănătoare cu grăsimea. Dată fiind însemnătatea grăsimilor şi a uleiurilor pentru alimentaţie umană, este necesar un procedeu de obţinere, pe o cale avantajoasă din punct de vedere energetic, a unor produse din grăsime şi material solid, care să păstreze caracteristicile lor naturale. Se prezintă pulverizarea grăsimilor şi influenţa mărimii particulelor la pulverizare. Rezultate avantajoase în acest domeniu au dat duzele de presiune. În urma formei sferice a particulelor de grăsime şi a prezenţei predominante a acizilor graşi saturaţi pe suprafaţa grăsimilor pulverizate, sînt create condiţiile unei stabilităţi mai mari, dar în afară de aceasta mai este posibilă şi adăugarea de antioxidanţi, fără nici o problemă. Agregatul constă dintr-un amestecător pentru materialele solide (făini, zaharuri etc.), unul pentru grăsimea de adăugat şi o instalaţie pentru cristalizarea grăsimii, pentru acoperirea ei cu materialul solid şi însăcuire. Se dă descrierea unui asemenea agregat. Se discută şi alte procedee pentru introducerea grăsimii în materialul solid, care sînt comparate cu cristalizarea grăsimii.

MÜNCH, E. W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 9, 4 iun. 1981, p. 241—244

A. W

Rezultatele cercetărilor experimentale pentru determinarea unor modele de control pentru indicele de topire a polietilenei de presiune joasă. Un parametru important de calitate a termoplastelor este repartiţia maselor moleculare, respectiv valoarea lor medie La polietilenă, aceasta se caracterizează prin valoarea empirică „indicele de topire". În instalaţia de fabricare a polietilenei de presiune joasă, stabilizarea acestui parametru pe o durată mai lungă, în cadrul domeniului de toleranţă stabilit de standard, prezintă greutăţi apreciabile. S-a stabilit că există o proporţionalitate aproximativ indirectă între indicele de topire şi gradul mediu de polimerizare a polietilenei de presiune joasă. Folosind anumite date funcţionale, s-a realizat un model experimental care permite stabilirea în prealabil a indicelui de topire. Dintre cele două premise testate pentru reacţie, cea liniară s-a dovedit a fi mai bună, întrucît erorile ivite la prevederea în prealabil sînt mai mici decît devierile indicelui de topire. Ca urmare, cu ajutorul acestui model se poate realiza o dirijare a indicelui de topire.

HÖRIG, H.-J., RAUCHSTEIN, K.-D., SCHÜTTE, J. şi LOHMANN, W., Chem. Tech (Leipzig), 33, nr. 6, iun. 1981, p. 291—295

E. B

MEDICAMENTE

Umflarea — forţa conducătoare la dezintegrarea tabletelor. 4. În publicaţii anterioare autorii au arătat că dezintegrarea tabletelor depinde de presiunea de umflare a agentului de dezintegrare. Deosebit de adecvate par a fi substanţele auxiliare care se umflă numai limitat şi care, la 37°C nu tind să formeze geluri sau mucilagii cu apă. În continuarea cercetărilor lor, autorii au testat alţi noi agenţi de dezintegrare, lianţi uscaţi şi componenţi ale amidonului. În final au fost testate tablete reale cu diferite substanţe active, solubile în apă. Din toate testările rezultă că presiunea de umflare a agentului de dezintegrare are importanţă primordială pentru dezintegrarea tabletelor, independent dacă în amestecul tabletei se găsesc componente uşor sau greu solubile. Ca substanţă auxiliare s-au reliefat în mod deosebit substanţele naturale sau de sinteză macromoleculare, reticulate şi parţial umflabile, mai ales Ac—Di—Sol.

LIST, P. H. şi MUAZZAM, U. A., Pharm. Ind., 43, nr. 5, mai 1981, p. 480—484

E. B.

LACURI ŞI VOPSELE

Noi dezvoltări la sisteme de lianţi diluabili cu apă. Este posibil să se dezvolte sisteme de lianţi termoreactivi, solubili în apă, cu un conţinut de solide şi o viscozitate de folosire în medie cu 10% mai mare decît cea a sistemelor standard. Conţinutul de solide, relativ ridicat, se exprimă printr-o curbă de diluare care este similară celei a sistemelor cu solvenţi organici. Sînt prezentate exemple de proprietăţi mecanice ale peliculelor după întărire cu melamine metoxilate. S-a urmărit viscozitatea şi valoarea *p*H-ului la depozitarea lacurilor sau sistemelor de lianţi la 20°C (timp de 6 luni), 40°C (timp de 4 săptămîni), 60°C (timp de 2 săptămîni). Rezultatele au fost diferite. Pe baza experienţei dobîndite s-a propus 40°C ca temperatură maximă de testare, chiar la sisteme cu întăriri de 30 min, la 130—150°C.

LUTHARDT, H. J., Farbe Lack, 87, nr. 6, iun. 1981, p. 456—460

E. B.

Aspecte practice privind concentraţiile volumice specifice în materii uscate. În timp ce viscozitatea reprezintă o măsură excelentă pentru comportarea la curgere a substanţelor de acoperire şi vopselelor capacitatea ei de prevedere se opreşte atunci cînd, la aceleaşi viscozităţi, există mari diferenţe între conţinuturile de volume de solide peliculogene. Deoarece volumul de solide prezintă aspecte specifice, adică nu poate fi deplasat fără producerea de erori, rezultă că, în multe privinţe, raporturile specifice ale concentraţiei volumice de solide sînt mai importante decît viscozitatea. Prin cunoaşterea concentraţiilor volumice specifice se poate realiza o formulare a substanţelor de acoperire mult mai sigură în ceea ce priveşte realizarea proprietăţilor peliculogene şi stabilitatea optimă la depozitare. În modul acesta pot fi evitate şi erorile la formulare, de exemplu prin dozarea liantului sau prin introducerea unor pigmenţi nefavorabili şi/sau substanţe de umplutură.

DITTRICH, H. K., Farbe Lack, 87, nr. 6, iun. 1981, p. 465—467

E. B.

PETROL. PETROCHIMIE

Optimizarea transportului pe conducte a unor ţiţeiuri foarte viscoase tratate cu agenţi de îmbunătăţirea curgerii. La transportul pe conducte a unui ţiţei foarte viscos se pot aplica diferite procedee. Unul din procedee este încălzirea într-un punct. Altul este transportul cu agenţi care îmbunătăţesc curgerea. În acest scop, în ţiţei se adaugă hidrocarburi cu viscozitate mică. O altă micşorare a viscozităţii poate fi realizată prin introducere de gazolină brută separată din gazul umed. Optimumul economic al transportului neizoterm al unor ţiţeiuri cu conţinut diferit de solvent este influenţat de cantitatea de ţiţei care trebuie transportată anual. Cînd această cantitate este mică, necesarul de energie este cu atît mai mic cu cît conţinutul de gazolină este mai mare. La cantităţi mari care trebuie transportate intervine aşa-numita temperatură de inversie. Peste această temperatură, necesarul de energie creşte cu conţinutul de gazolină din ţiţei, adică economicitatea scade. În acest din urmă caz, trebuie să se ţină seamă, însă, că, cu cît conţinutul de solvent este mai mic cu atît mai mare este temperatura limită a solului la care transportul nu mai poate fi efectuat în condiţiile date. De aceea, ca urmare a micşorării temperaturii solului în timpul anotimpurilor mai reci, conţinutul de solvent trebuie să fie mai mare, independent de faptul că prin aceasta necesarul de energie pentru transport devine mai mare.

SZOLAS, A. P. şi NAVRATIL, L., Chem. Tech. (Leipzig), 33, nr. 6, iun. 1981, p. 320—322

E. B.

Hidrocracarea materiilor prime grele. Previziuni recente pe plan mondial indică o micşorare a cererilor de benzină şi o creştere a celor de distilate medii. De aceea firma Union Oil a elaborat un catalizator nou pentru instalaţiile de hidrocracare în scopul obţine-

rii unei cantităţi, cît mai mari de distilate medii. Catalizatorul, pe bază de zeoliţi, este activ în prezenţa hidrogenului sulfurat şi îşi menţine un nivel ridicat al activităţii şi în prezenţa amoniacului, datorită numărului mare de centri activi pe care îl are. Rezistenţa ridicată la hidrogen sulfurat şi la amoniac a permis folosirea unei etape de pretratare integrală a materiei prime supuse cracării, fără sisteme de separare intermediare. Pentru obţinerea unei cantităţi mari de motorină, firma recomandă un catalizator de tip amorf, operabil în condiţii mult mai severe.

LIGHT, S. D., BERTRAM, R. V. şi WARD, J. W., Hydroc. Process., 60, nr. 5, mai 1981, p. 93—95

I. B.

Procesul „dynacracking" devine comercial. Procesul dynacracking elaborat de Hydrocarbon Research Inc. a devenit foarte interesant pentru fabricarea de uleiuri grele, în special în cazul prelucrării de materii prime cu conţinut ridicat de sulf şi de metale. Este un proces necatalitic, care transformă fracţiunile reziduale în distilate, cu randamente ridicate în benzină şi în gaze combustibile de calitate superioară. Procesul nu poluează mediul şi necesită cantităţi reduse de apă şi de utilităţi. De asemenea, în timpul procesului este generată o cantitate mare de căldură, ceea ce impune folosirea de combustibili pentru boilere şi pentru cuptoare numai la pornire. Procesul este economic şi datorită faptului că se reduce substanţial formarea de cocs.

DAWSON, F. N., Hydroc. Process., 60, nr. 5, mai 1981, p. 86—92

I. B.

Modelarea procesului de depunere a cocsului pe pereţii tuburilor de piroliză. Se analizează unele aspecte cu privire la datele cinetice legate de viteza de cocsificare şi corelaţia acestora cu parametrii de construcţie ai tuburilor din reactoarele de cocsificare. Se dau metode de calcul pentru determinarea coeficientului de transfer de masă a amestecului de reacţie către peretele tubului şi a coeficienţilor de transfer termic. În concluzie se arată că în reactoarele de cocsificare cu tuburi înguste, viteza de cocsificare este mai mare decît în reactoarele cu tuburi cu diametre mari.

HORÁK, J., Ropa Uhlie, 23, nr. 6, iun. 1981, p. 349—359

G. G.

COROZIUNE

Studiul sistemelor galvanice anodice pentru protecţia anticorosivă a construcţiilor de oţel îngropate. La protecţia anticorosivă a construcţiilor subterane, alături de utilizarea unei izolaţii de calitate corespunzătoare, poate deveni necesară şi o protecţie electrochimică auxiliară. Folosirea anozilor galvanici, ca metodă de protecţie catodică cu curent intern, este foarte avantajoasă pentru legarea individuală la pămînt a unui număr redus de rezervoare sau pentru protecţia electrochimică a unor porţiuni mici de ţevi, de exemplu de mufe. Drept anod galvanic se utilizează cel mai frecvent magneziul şi aliaje cu magneziu. Condiţia funcţionării anozilor este un pat anodic de compoziţie corespunzătoare, care asigură solubilizarea uniformă şi o rezistenţă de tranziţie mică. Experienţele efectuate pe modele au arătat că este indicată montarea anozilor de magneziu într-un pat anodic cu conţinut de sulfat şi utilizarea lor în soluri cu rezistenţa mare. Ionii de clorură accelerează autocoroziunea metalului anodic şi, drept consecinţă, procesul de generare a curentului este perturbat, scăzînd şi durate de viaţă. Elementele galvanice de Fe—Mg bine proiectate se menţin în stare de funcţionare uneori timp de chiar 10—15 ani, asigurînd protecţia catodică a piesei de oţel. Amplasarea unui anod cu masa corespunzătoare îmbunătăţeşte distribuţia curentului, crescînd în modul acesta şi performanţa utilă.

RÓNAY, D., Mag . Kém. Lapja, 36, nr. 6, iun. 1981, p. 294—302

A. W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Instalaţii pentru purificarea biologică a apelor reziduale. Prin purificarea biologică a apelor reziduale se înţelege îndepărtarea, cu ajutorul bacteriilor, a impurităţilor organice dizolvate în apele reziduale. Aceste microorganisme necesită oxigen, precum şi azot şi fosfor pentru reacţia de degradare, proces care are loc în aşa-numitul bazin de regenerare. Etapa propriu-zisă de tratament biologic (bio-etapa) constă dintr-un spaţiu de reacţie pentru regenerare şi limpezirea ulterioară. La limpezirea ulterioară, nămolul de la regenerare este separat de apa purificată şi reintrodus în spaţiul de reacţie. Dacă apa reziduală conţine compuşi cu azot, atunci se adaugă spaţii speciale. În general, instalaţiile pentru purificarea apelor reziduale nu se efectuează în serie, ci sînt dimensionate după necesităţi. Pentru bio-etapa de la purificare se poate constata o renunţare la bazinele întinse cu aerisire la suprafaţă şi îndreptare la adîncimi mai mari de apă, care necesită sisteme cu aerisire sub presiune. Cele mai recente dezvoltări sînt caracterizate prin construcţii de tancuri cu înălţimi de apa între 15 şi 30 m sau prin construcţii subterane, cu conducte pînă la 100 m adîncime. Se observă tendinţa de reducere a aerului rezidual, de economisire de spaţiu, de diminuare a problemelor de miros şi zgomot şi de economisire a costurilor de investiţii şi energie. Din ce în ce mai mult atenţia este îndreptată spre aspectele legate de un spaţiu de reacţie cu amestecare completă, un mod de operaţie în cascade şi caracteristici de conducte. Pentru aerisire, pe lîngă aer, se mai foloseşte oxigen. Uneori, pentru cazuri speciale, se recurge la cărbune activ, în formă de pulbere sau granule.

LEISTNER, G., MÜLLER, G. şi von RÜDEN, F., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 5, mai 1981, p. 303—307

E. B.

Răspîndirea unor cozi de gaze reziduale. La fabricarea, pregătirea şi prelucrarea produselor industriale pot rezulta substanţe străine de aer, care, de obicei, nu pot fi reţinute complet şi ca urmare pot trece în atmosferă, prin coşuri, formînd cozi de gaze reziduale. În articol se discută fenomenele de transport convective şi turbulente din atmosferă, care, în lanţul cauzal emisie — răspîndire (transmisie) — imisie, se mai denumesc şi răspîndire, respectiv transmisie. Sînt foarte multe probleme în legătură cu răspîndirea unor substanţe străine în atmosferă. În articol se consideră emisiile unor gaze inerte dintr-o sursă izolată, continuă, ca premisă pentru formarea unei cozi de gaze reziduale. Sînt discutate pe larg proprietăţile meteorologice ale atmosferei care au influenţă dominantă asupra răspîndirii unei cozi de gaze reziduale, precum şi o serie de aşa-numite modele de răspîndire pentru calcularea repartiţiilor concentraţiilor de imisie. Dintre numeroasele modele matematice, cele mai uzuale în practică sînt modelele Gauss. Dar şi modelele Gauss conţin parametrii care sînt accesibili numai pe cale experimentală. De aceea se prezintă cele mai importante metode de cercetare experimentale pentru stabilirea răspîndirii substanţelor străine din aer. Se arată că o coadă de gaze reziduale este alcătuită din structuri de scurtă durată ale căror proprietăţi influenţează comportarea de lungă durată a cozilor de gaze reziduale.

SCHÖNBUCHER, A. şi SCHELLER, V., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 5, mai 1981, p. 320—334

E. B.

Absorbţia vaporilor de solvenţi în soluţii apoase de ciclodextrină. Numeroşi solvenţi şi substanţe volatile formează cu ciclodextrina, în soluţii apoase, complecşi de incluziune cristalini. Încălzind suspensia apoasă a complecşilor cristalini se obţine o soluţie limpede, complexul disociază, iar din soluţie solventul poate fi îndepărtat prin distilare (substanţe volatile cu punctul de fierbere

sub 100°C, respectiv antrenabile cu vapori de apă). Pe baza celor arătate, substanţele volatile pot fi absorbite în soluţii apoase de ciclodextrină, pot fi extrase din amestecurile gazoase conţinînd vaporii lor, aceasta oferind posibilitatea rezolvării unor probleme de protecţie a mediului ambiant, cum sînt reducerea poluării atmosferice produse de solvenţi, de substanţe chimice poluante, toxice, volatile din industrie, purificarea atmosferei încăperilor. Din complecşii de incluziune, substanţele volatile pot fi recuperate prin descompunerea complexului, iar soluţiile de ciclodextrină pot fi regenerate în mod continuu.

BUDAI, Zs. şi SZEJTLI, J., Mag . Kém. Lapja, 36, nr. 4—5, 1981, p.248—256

A. W.

DIVERSE

Metodă simplă de caracterizare a cărbunilor folosiţi pentru gazificare. Viteza reacţiilor de fragmentare a cărbunilor este foarte rapidă şi depinde de natura acestora. Microcomponenţii vitrinit şi exinit sînt substanţele cele mai reactive, care suferă transformări rapide. Celelalte componenţe ale cărbunilor, semifuzinit şi fuzinit, produc cantităţi reduse de produse lichide, însă pot acţiona ca nuclee de formare a cocsului, limitînd în acest mod conversia materiei prime. În general, selecţionarea cărbunilor pentru aceste procese se efectuează pe baza unor teste de laborator în autoclave, la presiune ridicată, care sînt foarte scumpe şi durează mult. Autorul propune o metodă analitică simplificată a testului cu autoclavă, care se bazează pe interacţiunile cărbune—solvent şi permite identificarea produselor de reacţie generate de reacţiile rapide.

CHAKRABARTTY, S. K., Can. J.Chem., 59, nr. 10, 15 mai 1981, p. 1487—1489

I. B.

Experimentarea unui combustibil obţinut din deşeuri urbane într-un sistem de capacitate redusă. Una din metodele de obţinere de energie din deşeurile urbane solide o constituie conversia lor într-un combustibil cu putere calorifică ridicată, uşor de stocat, destinat centralelor termice. Deşi în Europa această metodă este în curs de experimentare, în S.U.A. s-au obţinut deja realizări importante. A fost elaborată o instalaţie pilot de testare a unui arzător, care funcţionează cu acest tip de combustibil. Instalaţia cuprinde în principal un fierbător de tip marin, un arzător convenţional modificat, un sistem pneumatic de transport a combustibilului şi o pompă de motorină. Rezultatele obţinute justifică continuarea acestor cercetări.

CASSITO, L. şi CRESCENTI, A., Riv. dei Comb., 35, nr. 2—3, feb.-mart., 1981, p. 106—117

I. B,

Consideraţii asupra posibilităţilor de evaluare a parametrilor de spălare în funcţie de raportul de amestec la motoarele în doi timpi. Sînt prezentate noi formule originale de determinare a randamentului de spălare şi a raportului de amestec aer/combustibil. Aceşti parametri au fost evaluaţi din analiza gazelor de eşapament, pe baza cărora s-au determinat concentraţiile de CO, CO_2 şi de hidrocarburi. Formulele pot fi aplicate atît motoarelor în doi timpi, cît şi celor în patru timpi, rezultatele fiind independente de concentraţia vaporilor de apă din gazele de eşapament. Compararea rezultatelor obţinute cu o serie de date experimentale au arătat că noile formule propuse dau o concordanţă mai bună decît cele existente în literatură.

ORTOLANI, C. şi REGGIORI, A., Riv. dei Comb., 35, nr. 2—3, feb.-mart. 1981, p. 165—172

I. B.

Înlocuitori ai spermanţetului pentru industria prelucrătoare de piele şi metale. Spre deosebire de majoritatea uleiurilor naturale, spermanţetul nu este o trigliceridă, ci, în cea mai mare parte, un amestec de esteri de alcooli şi acizi graşi, precum şi circa 30% esteri de acizi graşi ai glicerinei. El era o materie primă tradiţională în industria pielei, fiind utilizat în special pentru producerea pieilor de cea mai bună calitate, dar şi pentru îmbunătăţirea calităţii pieilor de o calitate mai slabă. Mai servea şi la producerea lubrifianţilor şi a aditivilor de înaltă presiune pentru prelucrarea metalelor. După secole de disponibilitate aproape nelimitată a spermanţetului, încercările de a proteja balenele şi în special caşaloţii de dispariţia totală au dus, începînd din 1946, la restricţii privind vînarea lor, aşa încît, la ora actuală, în Europa de Vest utilizarea spermanţetului este aproape complet interzisă. Ca înlocuitori au fost încercate diverse uleiuri naturale, cu compoziţia şi proprietăţile fizice asemănătoare (Joioba) şi amestecuri ale acestora. Mai indicate în acest scop sînt însă uleiurile sintetice, formate din esteri de acizi graşi nesaturaţi cu alcooli mono, di- şi trivalenţi. Asemenea produse sînt biologic degradabile, sînt considerate în general ca netoxice, pot fi ajustate după pretenţiile speciale ale beneficiarilor şi manifestă un mare grad de stabilitate. Ca atare, aceşti esteri îşi găsesc utilizări în industria de prelucrare a pieilor şi în cea a lubrefianţilor, constituind un exemplu de satisfacere pe cale chimică a unor necesităţi economico-industriale, cu respectarea cerinţelor ecologice.

SHAUGHNESSY, B. şi HEMING, M., Seifen-Öle Fette-Wachse, 107, nr. 11, 2 iul. 1981, p. 307—310

A. W.

Stadiul şi perspectivele de dezvoltare a industriei farmaceutice maghiare. Valoarea producţiei industriei farmaceutice din R.P.U. a crescut între 1950 şi 1980 de 130 ori. Dinamica dezvoltării ei o situează de asemenea în avangarda mondială. Un factor important al acestei dezvoltări este diviziunea internaţională a muncii. Creşterea eficacităţii economice impune reducerea numărului de produse, ceea ce se realizează prin modernizarea sortimentului de produse. Principala forţă motoare a dezvoltării este cercetarea intensivă, ale cărei rezultate se pot valorifica atît în fabricaţia medicamentelor, cît şi în cea a pesticidelor. Principala sarcină a industriei farmaceutice este asigurarea unui sortiment modern atît pe piaţa internă, cît şi pe cea externă, mărirea competitivităţii în primul rînd pe calea creşterii nivelului tehnic şi a productivităţii. Valoarea producţiei în această ramură industrială urmează să crească între 1980 şi 1985 cu 50%, iar exportul în acont de dolari cu 90%.

CSÁKVÁRI, G ., Mag . Kém. Lapja, 36, nr 2, febr. 1981, p. 57—60

A. W.

* * *

E 1446

Index alfabetic pe autori

A

Ababi, V. *2*, p. 142; *5*, p. 457
Abrudean, M. *7*, p. 645
Aelenei, N. *5* p. 465
Alexandroaiei, M. *9*, p. 917
Anastasiu, S. *8*, p. 779
Andrei, C. *1*, p. 31; *10*, p. 960
Andrei, G. *1*, p. 31
Anghel, V. *5*, p. 480
Anghelescu, A. *6*, p. 559; *7*, p. 633
Anghelescu, Em. *6*, p. 559; *7*, p. 633
Antohe, N. *3*, p. 296
Antohi, D. *4*, p. 329
Antonescu, L. *5*, p. 477
Apostol, C. *12*, p. 1174
Apostolescu, M. *12*, p. 1163
Avram, R. *5*, p. 451; *6*, p. 556; *7*, p. 686; *9*, p. 848; *12*, p. 1159
Avramescu, S. *3*, p. 225
Axente, D. *7*, p. 645

B

Badea, L. *6*, p. 537; *9*, p. 881; *10*, p. 995
Badea, T. *5*, p. 486
Baiulescu, G. E. *5*, p. 474
Balaban, Al. T. *8*, p. 817
Balaban, C. *2*, p. 150; *7*, p. 662
Balasanian, I. *3*, p. 242; *10*, p. 976
Balica, Gh. *7*, p. 690
Barbacaru, E. *3*, p. 230; *7*, p. 627
Bădescu, V. *9*, p. 853
Băloiu, L. M. *10*, p. 957
Bâldea, A. *7*, p. 645
Bârhală, Al. *1*, p. 11
Beizadea, Gh. *12* p. 1194
Bejan, C. *1*, p. 53
Belcea, I. *9*, p. 881
Berdan, I. *9*, p. 896
Bittman, S. *8*, p. 749
Bilbă, D. *11*, p. 1116
Bîrzescu, M. *4*, p. 323
Blejoiu, S., *1*, p. 41
Boboş L., D., *6*, p. 567
Bojiţă M., *3*, p. 295
Bold, N. *9*, p. 909
Boletă, L. *3*, p. 295
Bolla, C. *6*, p. 567
Borbély, V. *4*, p. 394; *6*, p. 588
Borisov, A. *5*, p. 460
Bota, T. *9*, p. 853; *10*, p. 1018
Botea, M. *4*, p. 375; *9*, p. 902
Braşoveanu, L. *7*, p. 690
Brezeanu, M. *11*, p. 1070
Bucerzan, L. *4*, p. 366
Bucur, I. *1*, p. 41
Buda, R. *9*, p. 873
Budeanu, C. *3*, p. 239; *5*, p, 454; *12*, p. 1163
Budiu, Tr. *7*, p. 682
Bujgoi, Gh. C. *8*, p. 746
Bulearcă, M. *6*, p. 564
Buzaş A. *4*, p. 366

C

Calistru, C. *1*, p. 41; *3*, p. 242; *4*, p. 352; *10*, p. 976
Calu N. *9*, p. 896
Caranfil, C. *2*, p. 160
Caranfil, Gh. *1*, p. 9; *8*, p. 717
Căldăraru, M. *12*, p. 1167
Călin C. G. *10*, p. 957
Cătuneanu, R. *1*, p. 53
Cârstea, M. *1*, p. 24
Cecal Al. *9*, p. 896; *12*, p. 1177
Cercasov, C. *9*, p. 861
Chifu, Em. *9*, p. 916; *11*, p. 1063
Chirilă Tr. *11*, p. 1111
Chirca, M.*12*, p. 1167
Chiriţă, Al. *11*, p. 1121
Chiriţă, I. *11*, p. 1121
Chiru, A. F. *1*, p. 64
Cîmpu, V. *2*, p. 186
Ciolan, I. *12*, p. 1187
Ciucanu, I. *4*, p. 323
Ciupe, R. *6*, p. 584
Ciureanu, M. *9*, p. 861
Cîrloganu, C. *8*, p. 805
Cociaşu, A. C. *2*, p. 114
Cocîrlă, M. *10*, p. 960
Cocu Fl. G. *9*, p. 855
Cojocaru, M. *9*, p. 917
Comănescu, E. *2*, p. 185
Constantinescu, C. *2* p. 160; *5*, p. 477
Constantinescu, D. *11*, p. 1075
Constantinescu, M. *7*, p. 659
Contineanu, M. *4*, p. 334; *9*, p. 861
Contineanu, I. *6*, p. 570
Corlăţeanu, E. *6*, p. 570
Cornea, A. *5*, p. 469
Cornea, F. *9*, p. 861
Cornescu, M. *7*, p. 654
Cosma, V. *7*, p. 649; *12*, p. 1169
Costache, D. *3*, p. 277
Costache, G. M. *3*, p. 277
Costache, L. *11*, p. 1106
Costea I. *3*, p. 247; *9*, p. 886
Costea, C. *5*, p. 460
Cotîrţă. V. *11*, p. 1075
Craiu, C. *8*, p. 810
Creţu, M. *4*, p. 347
Creţu, S. *2*, p. 130; *9*, p. 876; *11*, p. 1095
Cristescu, C. *1*, p. 67
Cruceanu, M. *9*, p. 917; *10*, p. 973
Csaba, F. *7*, p. 671
Culea, M. *9*, p. 902
Curea, E. *3*, p. 295
Cutcutache, A. *5*, p. 443; *6*, p. 537; *9*, p. 881

D

Dancso, V. *10*, p. 976
Daneş, Fl. Em. *9*, p. 886
Davidescu, L. *12*, p. 1198
Dănet R. *12*, p. 1163
Deaconescu, I. *9*, p. 845
Demetrescu, S. *2*, p. 136
Demian, B. A. *4*, p. 394; *6*, p. 588
Dima, M. *3*, p. 225
Dima, R. *2*, p. 150; *7*, p. 662
Dimian, Al. *3*. p. 258
Dinculescu M. *7*. p. 639
Doboş, C. *2*, p. 185
Dobrescu, V. *5*, p. 423; *6*, p. 530
Drăguşin, E. *1*, p. 24
Duca, Al. *1*, p. 20
Dulman, V. *5*, p. 483
Dumitrescu, S. *3*, p. 215
Dumitriu, Em. *3*, p. 225

F

Facsko, O. *11*, p. 1111
Făgărăşan, C. *4*, p. 366
Fărăianu, C. *3*, p. 281; *4*, p. 375; *9*, p. 902
Fătu, D. *2*, p. 186
Filip, R. I. *1*, p. 48; *2*, p. 156; *9*, p. 893
Filip, V. *1*, p. 48; *2*, p. 156; *9*, p. 893
Filipescu, L. *2*, p. 190; *3*, p. 247; *4*, p. 347; *9*, p. 886
Finta, Z. *9*, p. 916
Firoiu, C., *7*, p. 659
Fişcuci, M. *4*, p. 334
Fişel, S. *5*, p. 483
Florescu, M. *2*, p. 110; *8*, p. 723
Florea, S. *5*, p. 480
Floru, L. *2*, p. 126; *11*, p. 1055

G

Gabruş, R. *12*, p. 1169
Gafiţeanu, E. *11*, p. 1059
Găburici, M. *3*, p. 296
Geană, D. *3*, p. 293; *4*, p. 337
Georgescu, I. *7*, p. 654
Georgescu, M. *9*, p. 845
Gheorghe, G. *2*, p. 114
Gheorghe, S. *12*, p. 1191
Gheorghiu, M. *8*, p. 775
Gherasim, G. M. *11*, p. 1047
Giurcă, R. *8*, p. 801
Gocan, S. *2*, p. 166
Goidea, D. *8*, p. 767
Gonţeanu, A. *5*, p. 480
Gorea, V. *2*, p. 188
Goşa, V. *11*, p. 1103
Gothard, Fr. A. *1*, p. 11
Greff, C. *5*, p. 474
Grigoriu, I. *3*, p. 242; *10*, p. 976
Grosariu, Gh. *12*, p. 1202

H

Hodişan, T. *6*, p. 589
Hagiopol. C. *9*, p. 845
Hagiu, C. *4*, p. 352
Herdan, J. M. *12*, p. 1163
Herşcovivi, J. *6*, p. 570; *9*, p. 853; *10*, p. 1018; *12*, p. 1167
Hussein, M. A. Said, *7*, p. 686

I

Iatan, R. I. *5*, p. 491
Ibănescu, I. *5*, p. 433
Iliuţă, I. *6*, p. 564; *9*, p. 876
Ioachimescu, O. *12*, p. 1194
Ionescu. D. *10*, p. 982; *11*, p. 1055
Ionescu, Gh. *5*, p. 465
Ionescu, M. S. *1*, p. 67
Ionescu, N. I. *11*, p. 1103; *12*, p. 1167
Iordache, O. *1*, p. 17
Iovu, M. *6*, p. 548; *12*, p. 1151
Isopescu, Al. *10*, p. 988
Ivana, E. *1*, p. 38
Ivas, E. *5*, p. 454
Ivănuş, Gh. *4*, p. 317; *5*. p. 446
Ivăşcan, Şt. *1*, p. 48; *2*, p. 156; *9*, p. 893

J

Jeleriu. S. *7*, p. 649; *12*, p. 1169
Jinescu, Gh. I. *2*, p. 150; *7*, p. 662
Jinescu, V. V. *3*, p. 286; *4*, p. 385; *8*, p. 823
Jitaru, I. *7*, p. 639
Juhász, A. *7*, p. 685
Jurconi, Ec. *4*, p. 344; *6*, p. 573; *9*, p. 873

K

Khalifa, M.E.M. *5*, p. 474

L

Laiber, V. *4*, p. 360
Langfeld, H. W. *3*, p. 230; *7*, p. 627
Lazăr, D. *10*, p. 1007
Leahu, V. *10*, p. 965
Lebădă, P. *8*, p. 749
Leca, A. *10*, p. 982
Leca, M. *10*, p. 982
Lemnaru, G. *4*, p. 370
Leucă, M. *7*, p. 645
Lipkovics, R. T. *3*, p. 215
Liteanu, C. *2*, p. 188; *6*, p. 589
Liteanu, V. *2*, p. 188
Luca, C. *8*, p. 813
Lupu, A. *10*, p. 952

M

Macovei, F. *8*, p. 801
Maior, O. *10*, p. 1019
Man, M. *3*, p. 253
Mancaş, D. Gh. *4*, p. 373
Maniu-Alexandru, I. *11*, p. 1095
Maniu Gr. *12*, p. 1194
Manoliu, C. *2*, p. 189 , *11*, p. 1106
Maria, Gh. *10*, p. 988
Marchidan, D. I. *1*, p. 11, *3*, p. 293; *6*, p. 570; *11*, p. 1082
Marchidan, S. *2*, p. 192
Marcu, Gh. *7*, p. 682; *9*, p. 867
Marin, I. *12*, p. 1191
Marinescu-Cruceanu, L. *7*, p. 688
Marinescu G. *6*, p. 548; *12*, p. 1151
Matache, S. *8*, p. 789
Mateescu, Al. Gh. *2*, p. 185; *7*, p. 688
Mateescu, M. T. *6*, p. 564
Mărgineanu, F. *7*, p. 649; *12*, p. 1169
Măruţoiu, C. *2*, p. 166
Meghea, A. *3*, p. 247
Mercheş. M. *3* p. 247
Meroiu, E. *12*, p. 1167
Mihaiu, M. *10*, p. 965
Mihail, R. *8*, p. 805; *10*, p. 988
Missir, Al. *11*, p. 1121
Mocioi, M. *2*, p. 190; *3*, p. 247; *4*, p. 347
Moga, I. *12*, p. 1177
Moisa, C. *3*, p. 296
Moise, M. *2*, p. 188
Moldovan, E. *10*, p. 960
Moldoveanu, I. *1*, p. 38
Momanu, V. *8*, p. 789
Moraru, G. *9*, p. 845
Moţoc, I. *10*, p. 941
Muja, I. *2*, p. 114
Muntean, I. *1*, p. 61; *2*, p. 163
Munteanu, M. *2*, p. 190
Murgulescu, I. G. *5*, p. 460
Musca, G. *1*, p. 31; *4*, p. 317; *5*, p. 446
Mutihac, L. *3*, p. 281; *4*, p. 375; *9*, p. 902

N

Nacu, Al. *11*, p. 1116
Nacu, D. *11*, p. 1116
Naşcu, Cr. *9*, p. 867
Neciu, A. *3*, p. 253
Negoescu, E. *3*. p. 281; *4*, p. 375; *9*, p. 902
Negoiu, D. *1*, p. 67
Nenciulescu, S. *6*, p. 559
Niac, G. *5*, p. 480
Nicola, M. *5*, p. 486
Nicolae, I. *2*, p. 145
Nicolescu, I. V. *6*, p. 559; *8*, p. 771
Nicula, P. *3*, p. 253
Niculescu, I. *1*, p. 53

O

Oancea, D. *11*, p. 1103
Olosu, R. *7*, p. 649; *12*, p. 1169
Olteanu, B. *8*, p. 760
Onea, S. *1*, p. 31
Oniciu, L. *6*, p. 567; *8*, p. 797
Onu, P. *2*, p. 142; *5*, p. 457
Oprea, M. *9*, p. 853
Oprea, S. *3*, p. 225
Opriş, I. *3*, p. 234

P

Palibroda, N. *9*, p. 902
Pamfil, V. *7*, p. 666; *10*, p. 999
Pandele, L. *1*. p. 82
Papahagi, L. *5*, p. 451; *6*, p. 556, 564; *7*, p. 686
Panovici, I. I. *2*, p. 189; *11*, p. 1106
Pavel, Al. *1*, p. 71; *2*, p. 176; *6*, p. 517; *7*, p. 675
Paven, H. *5*, p. 423; *6*, p. 530
Pascu, M. *3*, p. 274
Păraşanu, V. *7*, p. 686
Petre, Cl. *1*, p. 20
Petrescu, V. *7*, p. 690
Petrilă, C. *11*, p. 1088
Petrovanu, M. *3*, p. 296
Platon, Al. *12*, p. 1191
Pop, Ec. *4*, p. 317; *5*, p. 446
Pop, Gh. *9*, p. 867
Pop, Gr. *1*, p. 20; *4*, p. 317; *5*, p. 446
Pop, I. *9*, p. 867
Pop, V. I. *12*, p. 1191
Popa, A. *8*, p. 801
Popa, L. *12*, p. 1198
Popa, M. V. *3*, p. 268
Popa, S. *7*, p. 666
Popescu, D. *11*, p. 1103
Popescu, E. *7*, p. 690
Popescu, F. *6*, p. 567
Popescu, R. *1*, p. 61; *2*, p. 163
Popeţi, P. *2*, p. 122
Popovici, E. *9*, p. 917; *10*, p. 973
Popovici, I. *11*, p. 1059
Popovici, L. *2*, p. 126
Puricel, E. *4*, p. 380

R

Radu, G. *7*, p. 649
Rang, A. *9*, p. 896
Rădulescu, Gh. *2*, p. 188
Rădulescu, V. *3*, p. 281
Răşanu, N. *10*, p. 1019; *12*, p. 1212
Renert, M. *5*, p. 491
Rizea, L. *7*, p. 675
Rogoz, I. *8*, p. 737
Rolea, Gh. *9*, p. 912
Roman, Ov. *5*, p. 465
Roşca, A. *7*, p. 671
Roşca, S. *8*, p. 813
Rotaru, P. *1*, p. 41
Rusu, M. *7*, p. 617
Russu, R. *2*, p. 114
Ruva, C. *7*, p. 639

S

Sallo, A. *6*, p. 588
Sandu, I. *9*, p. 896
Sauciuc, A. *3*, p. 296
Savu, C. I. *6*, p. 577
Savu, D. *7*, p. 686
Savu, S. *7*, p. 686
Săcărescu, B. *2*, p. 122
Săndulescu, I. *4*, p. 329
Sârbu, C. *8*, p. 785
Sârbu, L. *9*, p. 853; *10*, p. 1018
Sârbu, P. *10*, p. 957
Sârghie, E. *1*, p. 57
Sârghie, I. *1*, p. 57
Schmidt, G. *5*, p. 480
Schuster, R. H. *11*, p. 1103
Schwartz, R. *7*, p. 685
Sebe, I. *2*, p. 126; *11*, p. 1055
Semenescu, Gh. *2*, p. 170
Siminiceanu, I. *1*, p. 41
Simionescu, Cr. I .*7*, p. 617
Sîrbu, C. *6*, p. 589
Skachkov, Gh. I. *5*, p. 460
Sliveanu, I. *12*, p. 1198
Smighelschi, O. *2*, p. 150; *6*, p. 541; *7*, p. 662
Stan, I. *9*, p. 916
Stancu, Al. *10*, p. 976
Sternberg, S. *11*, p. 1075
Stoenescu, F. A. *8*, p. 753
Stoica, L. *1*, p. 53
Stoica, R. *8*, p. 779
Stoica, T. *9*, p. 853; *10*, p. 1018
Străjescu, M. *7*, p. 649; *12*, p. 1169
Surpăţeanu, Gh. *3*, p. 296
Surpăţeanu, M. *3*, p. 296
Szabo, Al. *6*, p. 580
Székely, Gh. *2*, p. 122

Ş

Şaramet, I. *9*, p. 855
Ştefănescu, E. *11*, p. 1059
Şunel, V. *1*, p. 57; *5*, p. 454; *12*, p. 1163

T

Tarhon, A. *5*, p. 465
Tănase, E. *3*, p. 239
Tănase, G. *10*, p. 965
Tănăsescu, S. *11*, p. 1082
Tătaru, M. S. *3*, p. 274; *9*, p. 912
Tăvală, T. P. *12*, p. 1182
Teodorescu, N. *3*, p. 286; *4*, p. 385
Teodoru, A. *2*, p. 145
Teoreanu, I. *8*, p. 743
Teuşdea, M. *9*, p. 853; *10*, p. 1018
Todan, L. *3*, p. 247
Tomi, P. *4*, p. 317; *5*, p. 446
Tomoaia-Cotişel M. *11*, p. 1063
Topor, L. *1*, p. 38
Totir, N. D. *2*, p. 192
Trifan, M. *5*, p. 451; *6*, p. 556; *9*, p. 848; *10* p. 952; *12*, p. 1159
Tudor, A. *9*, p. 909
Tudor, L. *3*, p. 253
Tudose, R. Z. *10*, p. 1003; *12*, p. 1206

T

Ţarălungă, G. *6*, p. 567
Ţiţeica, T. *12*, p. 1174
Ţunescu, R. C. *6*, p. 577

U

Ungureanu, St. *11*. p. 1088
Ungurenaşu, T. *5*, p. 483
Unguru, L. *1*, p. 41
Ursea, M. L. *3*, p. 274

V

Vartires, I. *2*, p. 192
Vasile, A. *9*, p. 917; *10*, p. 973
Vasile, C. *7*, p. 617
Vasilescu, P. *2*, p. 150; *7*, p. 662
Văţulescu, R. *7*, p. 682
Velea, T. *5*, p. 469
Venczel, A. *4*, p. 327; *7*, p. 623
Vişinescu, I. *12*, p. 1194
Vitan, Fl. *10*, p. 1003
Vîlceanu, R. *4*, p. 327; *7*, p. 623; *10*, p. 941
Vlădea, R. *4*, p. 323
Vlădescu, L. *1*, p. 64; *12*, p. 1202
Vlădulescu, M. *5*, p. 469
Vlăduţ, V. *2*, p. 136
Vlăduţescu, R. *3*, p. 263; *10*, p. 1012
Vodnăr, I. *5*, p. 437
Volintiru, T. *8*, p. 749
Voloşnic, M. *7*, p. 649; *12*, p. 1169

W

Wohl, A. *10*, p. 965
Woinaroschy, Al. *6*, p. 541

Z

Zainea, C. *9*, p. 876
Zaharia, A. *4*, p. 347
Zamanskii, V. M. *5*, p. 460
Zîrnă, I. *8*, p. 760
Zaharescu, M. *10*, p. 965
Zugrăvescu, I. *11*, p. 1047
Zăinescu, C. *12*, p. 1206
Zdrafcu, O. *11*, p. 1070

Recenzii de cărţi

* * * Gmelin — Dürrer. Metallurgie des Eisens, Band 5, Band 5a, *1*, p. 19.
L. Láng. S. Holly, P. Sohár: Absorbtion Spectra in the Infrared Region. *1*, p. 23.
P. Nowacki: Coal Liquefaction Processes. *1*, p. 29
N. M. Popova: Vlianie nositelia i structurî metallov na absorbţiu gazov, *1*, p. 40
Ö. Gaál, G. A. Medgyesi, L. Vereczkey: Electrophoresis in the Separation of Biological Macromolecules. *1*, p. 47
V. Vîntu, R. Mihail, V. Măcriş, Gh. Ivănuş: Piroliza hidrocarburilor. *1*, p. 56
* * * Gmelin—Dürrer. Metallurgie des Eisens Band 6a, Band 6b, *1*, p. 63
C. Cârloganu: Introducere în ingineria reactoarelor chimice, *1*, p. 90
C. Liteanu I. Rică: Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor. *1*, p. 90
M. W. Ranney: Oil Shale and Tar Sands Technology. Recent Developments. *2*, p. 129
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Wolfram, Al, B2, B4. *2*, p. 135
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Oxygen, Water Desalting. *2*, p. 159
J. I. Duffy,: Printing Inks. Developments since 1975. *2*, p. 165
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Wolfram, B.3. *2*, p. 169
Elena Ceauşescu: Polimerizarea stereoscopică a izoprenului *3*, p. 212; *8*, p. 716
* * * Nitrogen Oxides Control and Removal, *3*, p. 233
M. H. Gutcho: Microcapsules and other Capsules. *3*, p. 312
T. G. Spiro şi W. M. Stigliani: Environmental Issues in Chemical Perspective. *4*, p. 322
* * * Synthetic Gems. Production Techniques. *4*, p. 343
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Mangan. A1, D1, D2. *4*, p. 369
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Fe. Eisen. Organische Verbindungen. *5*, p. 476
* * * Industrial Crystallization '78. *6*, p. 583
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Uranium A1, C8, C9, E1, E2. *6*, p. 587
G. Rusu şi V. Rojanschi: Filtrarea în tehnica tratării şi epurării apelor. *6*, p. 593
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Fluorine, 2. Partea a 7-a. *7*, p. 622
A. Andreev şi D. Shopov: Himiceskaia sviatzi prî adsorbţii i catalize. *7*, p. 638
N. Ioanesi şi D. Marinescu: Depozitarea, transportul şi gestionarea produselor petroliere. *7*, p. 651
J. S. Robinson: Hazardous Chemical Spill Cleanup. *7*, p. 658
M. Florescu: Strategia dezvoltării în chimie. *8*, p. 784
Th. G. Spiro şi W. M. Stigliani: Environmental Science in Perspective. *8*, p. 796
G. Masters: Homogenous Transition-Metal Catalysis — a Gentle Art. *8*, p. 800
V. Drăguţan, A. T. Balaban şi M. Dimonie: Metateza olefinelor şi polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor. *8*, p. 812.
V. Pany, O. Jecesniac, Al. Coman şi I. Varga: Cartea operatorului din industria îngrăşămintelor azotoase. *8*, p. 812.
M. W. Ranney: Synthetic Oils and Additives for Lubricants. Advances Since 1977. *8*, p. 816
C. Runti: Fondamenti di chimica farmaceutica. *8*, p. 822
L. Pataki şi A. Zapp: Basic Analytical Chemistry. *8*, p. 828
M. Sittig: Geophysical and Geochemical Techniques for Exploration of Hydrocarbons and Minerals *9*, p. 844
* * * Steady-state Flow — sheeting of Chemical Plants. *9*, p. 860
* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. *9*, p. 890
* * * Steady-state Flow-sheeting of Chemical Plants. *9*, p. 864
* * * Enchanced Recovery of Residual and Heavy Oils, *10*, p. 956
Yu. Ya. Gurevich, Yu. V. Pleskov şi Z. A. Rotenberg: Photoelectrochemistry. *10*, p. 964
J. I. Duffy: Electroless and other Nonelectrolytic Plating Techniques. Recent Developments. *10*, p. 987
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Zinn-Organische Verbindungen. Teil 5. Organozinnfluoride. Teil 7. Organozinn Bromide. *10*, p. 1020
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Borverbindungen. Teil 20. *11*, p. 1087
* * * Lignite Technologie, *11*, p. 1094
* * * Beilsteins Handbuch der anorganischen Chemie. *11*, p. 1102
* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Nickel-organische Verbindungen. Teil 12. *11*, p. 1110
M. Satriana: Unconventional Natural Gas. Resources, Potential and Technology. *11*, p. 1120
* * * Bi-Orientation, a New Solvay Development in PVC Bottels. *11*, p. 1129
R. W. YOST, L. S. ETTRE, R. D. CONLON: Practical Liquid Chromatography. *12*, p. 1166
A. S. BANCIU: Din istoria descoperirilor chimice. *12*, p. 1176
J. C. JOHNSON: Fatty Acids Manufacture. *12*, p. 1197
M. SITTIG: Carbon and Graphite fibres. *12*, p. 1216

Index alfabetic pe subiecte

A

Acetat de 3-β-hidroxi-B-nor-colest-5-en, sinteză, *7*, 685
Acetat de vinil, reactor de sinteză, *8*, 805
Acid alizarin-sulfonic, formarea complexului acidului boric cu ~, *9*, 911
Acid asparagic, derivaţi cu acţiune biologică, *12*, 1159,
Acid azotic de înaltă puritate, obţinere, *9*, 867
Acid clorhidric din clorură de magneziu prin procedeul Hopewell, *12*, 1169,
Acid clorhidric, dozare în acrilaţi, *3*, 296
Acid clorhidric de puritate înaltă, obţinere, *9*, 867
Acid *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic, tioureide N-substituite la ~, *11* 1121
Acid fosforic, amonizarea soluţiilor de ~, *4*, 352
Acid fosforic, influenţă asupra performanţelor electrozilor pozitivi ai acumulatoarelor plumb-acid, *2*, 185
Acid 4-hidroxi-3-carboxifenilazo-3'-3''-dimetil-4'-4''-bifenilenazo-2'''-cromotropic, reacţie cu apă oxigenată, *3*, 277
Acid orto-aminobenzoic, combinaţii complexe cu cuprul, *3*, 239
Acid tioxantenilacetic, sinteză, *10*, 1019
Aciditatea zeoliţilor, *5*, 457
Acizi benzoici, cromatografia de lichide aplicată la ~ ,*4*, 394
Acizi graşi, obţinerea prin oxidarea n-parafinelor, *11*, 1111
Acordarea electrotensometrică a tiranţilor rezervoarelor sferice, *7*, 675
Acrilat 3-clor-2-hidroxipropil, sinteză pe răşini schimbătoare de ioni, *3*, 225
Acrilat de polietilenglicoldiarilfosfit, dozarea acidului clorhidric în ~, *3*, 296
Activatori în soluţiile de săruri cuaternare de alchil-amido-alchilen-amoniu, *2*, 130
Activitate antitumorală a unor derivaţi ai N-(*p*-nitrocinamoil)-α-amino-acizilor, *5*, 454
Acţiunea sinergetică a naftenaţilor de mangan şi sodiu la oxidarea n-alcanilor, *5*, 451; *6*, 556
Acumulatoare plumb — acid, creşterea performanţelor prin adaos de acid fosforic, *2*, 185
Acumulatoare sodiu—sulf, electrolit solid pentru ~, *6*, 567
Aditivarea uleiului M-30 cu nitrili graşi, *7*, 686
Adsorbţia apei pe site moleculare, *7*, 645
Adsorbţia la interfeţe fluide, *11*, 1063
Adsorbţia reversibil la filtrarea în adîncime, *1*, 17
Agenţi bacteriostatici, *4*, 327
Agenţi de suprafaţă, realizări şi perspective, *8*, 779
Aglomerabilitatea îngrăşămintelor, *3*, 253
Alamă, coroziune în solvenţi cloruraţi, *1*, 48; *2*, 156
Alamină — 336, separarea uraniului cu ~, *3*, 274
n-Alcani, oxidare catalitică, *5*, 451; *6*, 556; *9*, 848, *12*, 1159
Alchilcicloalcani, oxidare cu catalizatori metalici pseudoomogeni, *6*, 564
Alcool metilic, oxidare, studiul catalizatorilor de MoO_3-Fe_2O_3, 6, 580
Aliaje argint — cadmiu, obţinere din electroliţi cianurici, *7*, 659
Alumină, beta ~, ca electrolit solid în acumulatoarele sodiu-sulf, *9*, 567
Aluminosilicaţi cristalini, catalizatori la cracarea n-heptanului, *4*, 317; *5*, 446
Alumosilice, catalizator la izomerizarea 1-butenei, *4*, 329
Amestec vinil—acetilenă—oxigen, combustia explozivă la ~, *11*, 1095
Amestecător static cu elemente elicoidale, studiu hidrodinamic, *10*, 1003
Aminoalcooli superiori, capacitate de coordinare, *7*, 639
Amoniac de înaltă puritate, obţinere, *9*, 867
Amoniac, recuperare din ape amoniacale, *9*, 896
Amonizare, model matematic pentru ~, *4*, 352
Analiză tinctorială a coloranţilor de dispersie, *11*, 1055
Anhidridă maleică, determinare prin spectrometrie în IR, *2*, 189
Anhidridă tetrahidroftalică, determinarea anhidridei maleice în ~, *2*, 189
Anilină — amoniac, sistem ~, calculul coeficientului de solubilitate, *10*, 1018
Anilină, reacţii secundare la obţinerea pe catalizator Cu—Raney, *9*, 853
Apă, adsorbţie pe site moleculare, *7*, 645
Apă amoniacală, procedeu de depoluare, *9*, 896
Apă, instalaţie de demineralizare pentru ~, automatizare, *3*, 263
Apă oxigenată, reacţie cu acid 4-hidroxi-3-carboxifenilazo-3-3''-dimetil-4-4''-bifenilenazo-2'''-cromotropic, *3*, 277
Ape reziduale, epurare ~, *8*, 810
Ape reziduale din vopsitorii, purificare prin flotaţie, *1*, 53
Ape uzate, determinarea biodegradabilităţii poluanţilor, *7*, 671
Argint, aliaje cu cadmiu, obţinere din electroliţi cianurici, *7*, 659
p-Arilsulfoniltiobenzamide, *9*, 855
Armarea cu fibre a materialelor metalice, *6*, 517
Arsen, dozare prin voltametrie de stripping anodic, *2*, 192
Asamblarea automată a sistemelor de programe pentru simularea instalaţiilor chimice, *5*, 443
Astraphloxine G, reactiv la dozarea spectro-fotometrică a reniului, *2*, 160
Automatizarea instalaţiilor de demineralizare a apei, *3*, 263
Azbenzil, descompunere termică, *4*, 334
Azotat de amoniu lichid, reacţie cu carbonaţi solizi, *5*, 465

B

Baze purinice, determinare calitiativă prin cromatografie pe strat subţire cu fluorescenţă, *6*, 589
Bănci de date fizico-chimice utilizate pentru creşterea eficienţei proceselor de separare, *1*, 11
Bănci de date pentru conducerea activităţii de producţie, *4*, 360
Bentonite organofile tip COSINTAM 403 ca aditivi pentru peliculogene, *9*, 876
Benzină de piroliză, valorificarea sa, *3*, 215
Benzină sintetică din metanol, *2*, 114
Benzoat de benzil, determinare gaz-cromatografică, *4*, 380
Beta-alumină, electrolit solid pentru acumulatoarele sodiu-sulf, *6*, 567
Bilanţ de energie termică, optimizare, *9*, 881
Bilanţ de masă la amonizarea acidului fosforic, model matematic pentru ~, *4*, 352
Bilanţ de materiale la instalaţii chimice, modelare, *10*, 995
Bilanţ de materiale, optimizare, *6*, 537; *9*, 881
Bilanţ de materiale, procese petrochimice, *8*, 767
Biodegradabilitatea poluanţilor din ape uzate, determinare, *7*, 671
Bioinginerie, *8*, 801
Bioxid de sulf, echilibrul oxidării catalitice, *3*, 242
Bismut, combinaţii complexe polinucleare, *11*, 1070
Bor (III), determinare spectrofotometrică cu acid alizarinsulfonic, *9*, 909
Butadienă, obţinere prin oxidehidrogenarea butenelor, *1*, 20
Butanol, uscare, 917
1-Butenă, izomerizare pe catalizatori de alumosilice, *4*, 329

C

Cadmiu, aliaje cu argint, obţinere din electroliţi cianurici, *7*, 659
Cadmiu, burete de ~, obţinere prin electrodepunere, *5*, 469
Calculul analitic al parametrilor etanşării frontale, *10*, 1009
Calculul echilibrului chimic folosind programare geometrică, *3*, 293
Calculul matematic al căderii de presiune în amestecătoare statice, *10*, 1003
Calculul matematic al sensibilităţii parametrice a unui reactor continuu, *11*, 1088
Calculul rezistenţei şi rigidităţii îmbinărilor cu flanşe, *3*, 288; *4*, 385
Calorimetrică, determinare ~ a căldurii de combustie a dimetiladipatului, *6*, 570
Căldura de combustie a dimetiladipatului, *6*, 570
Capacitatea dinamică de adsorbţie a apei pe site moleculare, *7*, 645
Caracteristici de culoare ale pigmenţilor din sistemul NiO-TiO_2—Sb_2O_3, *12*, 1182
Carbonat de calciu, nucleaţie din soluţii de azotat de amoniu, *4*, 347
Cărbuni inferiori, spectre de absorbţie în IR, *5*, 480
Catalizatori complecşi organo-metalici pentru dimerizarea etilenei, *6*, 559
Catalizatori cu crom pentru polimerizarea etilenei, *1*, 31
Catalizatori pentru hidrogenarea selectivă a uleiurilor vegetale, *4*, 323
Catalizatori de mangan şi sodiu, *5*, 451
Catalizatori metalici pseudoomogeni, oxidarea alchilcicloalcanilor cu ~, *6*, 564
Catalizatori de metanizare, *1*, 82
Catalizatori MoO_3—Fe_2O_3, reducere cu alcool metilic, *6*, 580
Catalizatori de nichel, disproporţionarea oxidului de carbon pe ~, *1*, 38
Catalizatori oxidici fier-crom pentru conversia oxidului de carbon, *1*, 41
Catalizatori, tendinţe în cercetare şi producţie, *8*, 771
Catalizatori de tip $Ni,P/SiO_2$, natura legăturilor acidului fosforic în ~, *12*, 1174
Catalizatori zeolitici, aciditate, regenerare, *5*, 457
Cataliză coordinativă eterogenă, dimerizarea etilenei prin ~ , *6*, 559
Cataliză prin polimeri, *3*, 225
Cetoeteri aromatici, *6*, 548
Chelaţi de paladiu, coprecipitare, *11*, 1116
Chemiluminiscenţa la piroliza oxidativă a metanului, *5*, 460
Cianuri, electroliţi pe bază de ~, folosiţi la obţinerea aliajelor argint-cadmiu, *7*, 659
Ciclopentadienă, obţinere din fracţiunea C_5 a benzinei de piroliză, *3*, 215
Cinetica de extracţie a fierului cu trifluoroacetilacetonă, *1*, 57
Cinetica oxidării metanului cu protoxid de azot, *5*, 460
Cinetica de reacţie la hidroliza diclor-s-triazinelor substituite, *1*, 24
Cinetica reacţiei acidului 4-hidroxi-3-carboxifenilazo-3'-3''-dimetil-4-4''-bifenilen-azo-2'''-cromotropic cu apă oxigenată, *3*, 277
Cinetica reacţiei azotatului de amoniu lichid cu carbonaţi solizi, *5*, 465
Cinetica reacţiei de metilare catalitică a fenolului, *12*, 1167
4-Clor-2,5-dimetoxianilina, utilizare în sinteza coloranţilor organici, *2*, 126
Clor, fabricare electrolitică, reducerea consumului de energie, *2*, 145
Clorhidrat de papaverină, titrare potenţiometrică concomitent cu fenobarbital, *3*, 295
Clormetilaţi, compuşi ~, condensare cu dihidroxibenzofenonă, *6*, 548
Cloroform, uscare, *9*, 917
Clorură de amoniu, descompunere termică, *7*, 649
Clorură de cupru în combinaţii complexe cu Romergan, *2*, 186
Clorură de magneziu, procedeul HOPEWELL pentru ~, *12*, 1169
Clorură de sodiu, reducerea consumului de energie la electroliză, *2*, 145
Cobalt, complecşi de ~ cu etilendiamină şi 3-amino-1-propanol, *7*, 639
Coeficient de activitate la diluţie infinită al unor hidrocarbur în dioli terminali, *3*, 234
Coeficient de activitate, model termodinamic pentru ~, *4*, 327
Coeficient de solubilitate în sistemul anilină-amoniac, *10*, 1018
Coeficienţi specifici de extincţie, determinare, *5*, 480
Coloană de rectificare, calculul refluxului optim, *6*, 541
Coloană de rectificare, îmbunătăţirea funcţionării la ~, *12*, 1187
Coloranţi azoici din 4-clor-2,5-dimetoxianilină, *2*, 126
Coloranţi de dispersie, sinteza, structură, *11*, 1055
Coloranţi metinici indolinici, spectre de absorbţie, *3*, 230
Coloranţi organici, reacţie de oxidare cu apă oxigenată în mediu alcalin *3*, 277
Coloranţi şi pigmenţi organici, perspective, *8*, 775
Combustia explozivă a amestecurilor vinil-acetilenă-oxigen, *11*, 1095
Combustibil nuclear pe bază de dioxid de uraniu, *2*, 136
Combustibil nuclear pe bază de diuranat de amoniu, influenţa gelifierii interne, *7*, 654
Complecşi de cobalt cu etilen-diamină şi 3-amino-1-propanol, *7*, 639
Complecşi oxalici de mangan, descompunere termică, *4*, 344; *6*, 573; *9*, 873
Complexe, combinaţii ~ de cupru (II—VI) cu 1-(tiocarbanilidocarbonil)-4R-tiosemicarbazide, *3*, 239
Complexe, combinaţii ~ de molibden şi bismut, *11*, 1076
Complexe, combinaţii ~ ale Th^{4+} şi UO_2^{2+}, *12*, 1177,
Compozite armate cu fibre sau filamente, *6*, 517
Compozite polimerice, proprietăţi mecanice, *5*, 423
Compozite polimerice, reologie, *6*, 530
Compuşi bisclormetilaţi aromatici, produse de policondensare cu 4,4-dihidroxibenzofenona, *12*, 1151
Compuşi maleinimidici, sinteză, proprietăţi, *11*, 1047
Compuşi organici, ai cromului, catalizatori de polimerizare pe bază de ~, *1*, 31
Concentrarea şi separarea fierului cu răşini schimbătoare de ioni, *12*, 1202,
Condensarea 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuşi clormetilaţi, *6*, 548
Conducte îngropate, protecţie catodică la ~, *12*, 1194
Conductibilitatea termică a trioxidului de sulf gazos, *10*, 976
Consum de energie în industria materialelor de construcţii, *8*, 743
Consum de energie, reducere, la electroliza clorurii de sodiu, *2*, 145

Conversia catalitică a oxidului de carbon, *1*, 41
Copolimeri alternanţi, etilenă–anhidridă maleică, acetat de vinil–anhidridă maleică, *10*, 960
Copolimeri grefaţi ABS sintetizaţi în emulsie, *9*, 845
Coprecipitarea chelaţilor de paladiu pe colectori organici, *11*, 1116
Coroziunea fisurantă sub tensiune a unui oţel carbon, *3*, 268
Coroziunea prin hidrogen la instalaţii petrochimice, *1*, 71; *2*, 176
Coroziunea metalelor la fabricarea monoaminelor alifatice inferioare, *4*, 366
Coroziunea metalelor în medii de solvenţi organici clorurati, *1*, 48; *2*, 156; *9*, 893
Coroziunea plumbului în electrolit mixt, *7*, 688
Coroziunea zincului în medii alcaline de zincaţi, *5*, 486
Cracarea n-heptanului pe catalizatori mordenitici, *4*, 517; *5*, 446
Cremă gerovital H_3, dozarea procainei în ~, *7*, 682
Creozot, identificarea hidrocarburilor policiclice aromatice în ~, *4*, 373
Cristalizarea carbonatului de calciu din soluţii de azotat de amoniu, *4*, 347
Cristalizoare industriale, criterii de selecţie, *9*, 886
Crom, catalizatori pe bază de ~ la polimerizarea etilenei, *1*, 31
Crom determinare în materii prime *1*, 64
Cromatografică, determinare ~, a coeficienţilor de activitate la diluţie infinită ai unor hidrocarburi în dioli terminali, *3*, 234
Cromatografie ascendentă pe strat subţire la separarea pesticidelor organoclorurate, *2*, 166
Cromatografie de gaze la determinarea benzoatului de benzil în parfumuri, *4*, 380
Cromatografie de gaze, determinarea poluanţilor din aer prin ~, *9*, 584
Cromatografie de lichide la analiza polietoxinonilfenilfosfaţilor, *6*, 588
Cromatografie de lichide pe fază inversă a acizilor benzoici, *4*, 394
Cromatografie de lichide a fracţiunilor de acizi graşi, *11*, 1111
Cromatografie pe strat subţire cu fluorescenţă la determinarea bazelor purinice, *6*, 589
Cromatografie pe strat subţire, identificarea Meguanului în tablete prin ~, *7*, 690
Cupru bivalent, electrod-membrană din ~, *1*, 67
Curbe de titrare potenţiometrică, punct de echivalenţă, *2*, 170
Curgere turbulentă, pierderi de presiune, *10*, 982

D

Date fizico-chimice în fundamentarea proceselor de separare, *1*, 11
Decolorarea apelor reziduale din vopsitorii, *1*, 53
Demineralizarea apei, automatizare, *3*, 263
Depoluarea apei cu ioni de amoniu, *9*, 896
Derivaţi cianici, hidroliză şi saponificare, *10*, 952
Derivaţi monohalogenaţi ai diclorurilor acizilor dicarboxilici, *10*, 957
Derivaţi ai N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor cu potenţială activitate antitumorală, *5*, 454
Descompunerea termică a azibenzilului, mecanism de reacţie, *4*, 334
Descompunerea termică a clorurii de amoniu, *7*, 649
Descompunerea termică a combinaţiilor complexe ale tiocianurii şi clorurii de cupru cu Romergan, *2*, 186
Descompunerea termică a complecşilor oxalici de Mn, *4*, 344; *6*, 573; *9*, 873
Detergenţi, condiţionare la rece, *2*, 122
Detergenţi, realizări şi perspective, *8*, 779
Determinarea calorimetrică a căldurii de combustie a dimetiladipatului, *6*, 570
Determinarea coeficienţilor specifici de extincţie ai unor cărbuni inferiori, *5*, 480
Determinarea cromatografică în fază de vapori a coeficienţilor de activitate, *3*, 234
Determinarea cromatografică lichidă a acizilor graşi, *11*, 1111
Determinarea cromatografică a polietoxinonilfenilfosfaţilor, *6*, 588
Determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil, *4*, 380
Determinarea gaz-cromatografică a hidrocarburilor policiclice aromatice din creozot, *4*, 373
Determinarea gaz-cromatografică a vaporilor de poluanţi din aer, *6*, 584
Determinarea gravimetrică a procainei în cremă gerovital H_3, *7*, 682
Determinarea praseodimului din oxid de neodim, *12*, 1198
Determinarea proprietăţilor termodinamice ale substanţelor la temperaturi înalte, *11*, 6
Determinarea spectrală IR, RMN a coloranţilor de dispersie, *11*, 1055
Determinarea spectrofotometrică a borului (III), *9*, 909
Determinarea spectrofotometrică în IR a dispersiilor solide, *11*, 1059
Determinarea spectrofotometrică a reniului, *2*, 160
Determinarea spectrofotometrică a Tl (III) cu Rouge Astrazon 6 B, *5*, 477
Determinarea spectrofotometrică a U(VI) cu un derivat triazoic al trifenilaminei, *5*, 474
Determinarea spectrometrică în IR a anhidridei maleice, *2*, 189
Determinarea spectroscopică în IR a 1 (*o*-tiocarbanilidocarbonil)-4–feniltiosemicarbazidei), *3*, 239
Determinarea termogravimetrică a soluţiilor solide, *11*, 1079
Determinare titrimetrică pe bază de standard intern, *2*, 188
Diazida p,p'-dicarboxidifenilsulfurii, sinteza unor poliuretani şi poliurei cu ~, *12*, 1212
Diciclopentadiena, obţinere din fracţiunea C_5, a benzinei de piroliză, *3*, 215
Diclor-s-triazine substituite, hidroliză, *1*, 24
Diclorduri ale acizilor dicarboxilici, derivaţi monohalogenaţi de ~, *10*, 957
Dietilentriamină, titrare, *5*, 483
Difractometrie cu raze X, determinarea fierului prin ~, *10*, 965
4,4'-Dihidroxibenzofenonă, condensare cu compuşi clormetilaţi, *6*, 548
4,4'-Dihidroxibenzofenona, policondensare cu compuşi bisclormetilaţi aromatici, *12*, 1151
Dimerizarea catalitică a etilenei, *6*, 559
Dimetiladipat, căldură de combustie, *6*, 570
Dioxid de uraniu, piese sinterizate, *2*, 136
Dispersii solide de nistatină-polivinilpirolidonă, *11*, 1059
Disproporţionarea oxidului de carbon, *1*, 38
Distilare coloană de ~, talere, reflux optim, *10*, 999
Distilare, fundamentare prin date fizico-chimice, *1*. 11
Distribuţii obţinute în cristalizoare industriale, *9*, 887
2,6-Di-*terţ*-butil-4-metilfenol, determinare cantitativă, *9*, 912
Diuranat de amoniu, microsfere de ~, proprietăţi, *7*, 654
n-Dodecan, oxidare, *5*, 451
Dozarea arsenului în prezenţa cuprului, *2*, 192
Dozarea spectrofotometrică a molibdenului în compuşii uraniului, *4*, 370

E

Echilibru binar lichid—vapori, modele termodinamice, *4*, 327
Echilibru solid—lichid în procesul de carbonatare, *2*, 190
Echilibru chimic, calcul prin programare geometrică, *3*, 293
Echilibrul oxidării catalitice a SO_2, model matematic pentru ~, *3*, 242
Ecuaţia cinetică pentru conversia catalitică a oxidului de carbon, *1*, 41
Efecte de sare asupra descompunerii complecşilor oxalici de Mn(III), *9*, 873
Efecte sinergetice ale sărurilor cuaternare de alchil-amido-alchilen-amoniu *2*, 130
Efectul Maragoni pe o interfaţă sferică, *9*, 916
Eficienţa economică a instalaţiilor de tratare a apei, *10*, 1012
Eforturi unitare în inelele flanşelor cu nervuri, *5*, 491
Egalizatori de vopsire pe bază de săruri cuaternare de fosfoniu, *7*, 623
Electrod-membrană Cu^{2+} — selectiv, *1*, 67
Electrodepunerea din soluţii clorhidrice a buretelui de cadmiu, *5*, 469
Electrolit acid mixt, coroziunea plumbului în ~, *7*, 688
Electrolit solid din beta-alumină, obţinere, *6*, 567
Electroliţi cianurici, obţinerea aliajelor argint–cadmiu din ~, *7*, 659
Electroliza clorurii de sodiu, reducerea consumului de energie, *2*, 145
Electrotensometrică, acordare ~ la tiranţii rezervoarelor sferice, *7*, 675
Energie, surse electrochimice, de ~, *8*, 797
Energie termică, bilanţ de ~, optimizare, *6*, 537
Epurarea apelor reziduale, *8*, 810
Esterificarea acidului acrilic cu epiclorhidrină, catalizatori pentru ~, *2*, 225
Esterificarea copolimerilor alternanţi, *10*, 960
Esteri fumarici micşti, preparare, Brevent R.S.R., *2*, 175
Etanşarea îmbinărilor cu flanşe, *4*, 385
Etilenă, dimerizare prin cataliză coordinativă eterogenă, *6*, 559
Etilenă, polimerizare pe catalizatori cu crom, *1*, 31
Etoxilare, transfer termic, *8*, 805
Evaporatoare cu film subţire, *12*, 1206
Extractoare industriale, program de calcul pentru dimensionare, *2*, 150
Extracţie acidă a compuşilor de fier din produse titanifere, *10*, 965
Extracţia cu Alamină-336 a uraniului, *3*, 274
Extracţia chelaţilor de paladiu, *11*, 1116
Extracţia fierului cu trifluoracetilacetonă, *1*, 57
Extracţia lichid–solid, modelare matematică, *2*, 150; *7*, 662
Extracţie, sistem informaţional pentru fundamentarea proceselor de ~, *1*, 11

F

Fenobarbital, titrare potenţiometrică concomitent cu clorhidrat de papaverină, *3*, 295
Fenol, metilare catalitică, *12*, 1167
Fibre ceramice, materiale metalice compozite cu ~, *1*, 157
Fibre poliacrilonitrilice, egalizarea vopsirii cu săruri cuaternare de fosfoniu *7*, 623
Fibre textile, dezvoltarea producţiei de ~, *8*, 789
Fier, extracţie cu trifluoroacetil-acetonă, *1*, 57
Fier, separare şi concentrare cu răşini schimbătoare de ioni, *12*, 1202
Filtrare în adîncime, model stocastic pentru ~, *1*, 17
Finisare textilă, tenside cationice de tipul sărurilor cuaternare de alchil-amido-alchilen-amoniu, *2*, 130
Flanşe, îmbinări cu ~, calcul, *3*, 288; *4*, 385
Flanşe cu nervuri, stări de deformaţii şi de eforturi unitare în ~, *5*, 491
Flotaţie, decolorarea apelor reziduale din vopsitorii prin ~, *1*, 53
Fluidizare, maturarea detergenţilor condiţionaţi la rece prin ~, *2*, 122
Forţa de pretensionare la tiranţii rezervoarelor sferice, *7*, 675
Fosfoniu, egalizatori de vopsire din săruri cuaternare de ~, *7*, 623
Fosfoniu, săruri cuaternare de ~, *4*, 327
Fracţiuni de distilare ale uleiului de şist de Anina hidrogenat, *6*, 577
Fragilizarea la hidrogen a instalaţiilor petrochimice, *1*, 71; *2*, 176

G

Gaz-cromatografie, identificarea hidrocarburilor policiclice aromatice în creozot prin ~, *4*, 373
Gaze arse ca agent de stripare a H_2S din ape reziduale, *12*, 1191
Gelifiere internă, obţinerea microsferelor de diuranat de amoniu prin ~, *7*, 654
Gerovital H_3, cremă, dozarea procainei în ~, *7*, 682
Grafit, fibre din ~ pentru armarea metalelor, *6*, 517
Gravimetrică, determinare ~, a procainei în produse cosmetice, *7*, 682
Grund, răşini poliaminoamidice pentru ~, Brevet R.S.R., *6*, 563
Guajazulena, stabilitatea sa în muşeţel, *4*,, 375

H

n-Heptan, cracare pe mordeniţi sintetici, *4*, 317; *5*, 446
Heteropoliwolframaţi cu titan şi nichel, reactivi la dozarea procainei, *7*, 682
n-Hexadecan, oxidare, *5*, 451
Hidrocarburi în dioli terminali, coeficienţi de activitate, *3*, 234
Hidrocarburi policiclice aromatice din creozot, *4*, 373
Hidrodinamica stratului străpuns–fluidizat din granule nesferice, *5*, 433
Hidrogen, acţiune distructivă asupra instalaţiilor petrochimice, *1*, 71; *2*, 176
Hidrogen, bioproducere fotosintetică, *8*, 801
Hidrogenarea selectivă a uleiurilor vegetale, *4*, 323
Hidrogenarea uleiului de şist, *6*, 577
Hidroliza unor 2,4-diclor-s-triazine-6-substituite, *1*, 24
Hidroliză, derivaţi anionici, *10*, 952
Hopewell, procedeu ~, aplicat la clorura de magneziu, *12*, 1169

I

Industria chimică organică, realizări şi perspective, *8*, 775
Industria materialelor de construcţii, realizări, *8*, 743
Industria petrochimică, cercetare ştiinţifică în ~, *8*, 760
Instalaţie de clincherizare cu dublă alimentare, *8*, 743
Instalaţie de evaporare peliculară, *12*, 1206
Instalaţie de tratare a apei, eficienţă economică, *10*, 1012
Interfaţă sferică, efect Maragoni pe ~, *9*, 916

Izohidrele sistemului reciproc $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ *2*, 190
Izomerizarea 1-butenei pe catalizatori de alumosilice, *4*, 329

Î

Îmbinări cu flanşe, calcul, *3*, 288; *4*, 385
Îngrăşăminte chimice, dezvoltarea industriei de ~, *8*, 737
Îngrăşăminte, mecanism de aglomerare la ~, *3*, 253

M

Maleinimide N-substituite, sinteză, proprietăţi, *11*, 1047
Mangan, descompunerea complecşilor oxalici de ~, *6*, 573
Maragoni, efect ~ pe o interfaţă sferică, *9*, 916 *6*
Materiale metalice compozite armate cu fibre sau filamente *6*, 517
Maturarea prin fluidizare a detergenţilor condiţionali la rece *2*, 122
Mecanismul de aglomerare a îngrăşămintelor, *3*, 253
Medicamente, realizări şi perspective, *8*, 785
Meguan, identificare în tablete prin cromatografie pe strat subţire, *7*, 690
Metan, cinetica oxidării cu protoxid de azot, *5*, 460
Metanizare, catalizor pentru ~, *1*, 82
Metanol, obţinere de benzine sintetice din ~, *2*, 114
Metil, grupă ~, determinare în uleiuri minerale, *1*, 61
Metilarea catalitică a fenolului, *12*, 1167
Metilen, grupe ~, determinare în uleiuri minerale, *2*, 163
Metoda IR aplicată la catalizatori de tip Ni, P/SiO_2, *12*, 1174
Model de laborator pentru studiul sorbţiunii în peliculă de lichid, *5*, 437
Model macrocinetic pentru coroziunea în medii de solvenţi organici cloruraţi, *9*, 893
Model matematic pentru bilanţul de masă la amonizarea acidului fosforic, *4*, 352
Model matematic pentru calculul bilanţurilor de materiale, *10*, 995
Model matematic pentru estimarea refluxului optim la coloane de rectificare, *6*, 541
Model matematic liniar pentru optimizarea bilanţurilor de materiale şi energie ale unei instalaţii, *6*, 537; *9*, 881
Model matematic al procesului de oxidare catalitică 502, *3*, 242
Model stocastic pentru filtrarea în adîncime, *1*, 17
Model tridimensional, distribuţie de temperatură, *10*, 988
Model Wilson al coeficientului de activitate, *4*, 337
Modelarea izomerizării 1-butenei, *4*, 329
Modelarea matematică a extracţiei solid—lichid, *2*, 150; *7*, 662
Modelarea matematică a proprietăţilor reologice ale compozitelor polimerice *5*, 423
Molibden, combinaţii complexe polinucleare, *11*, 1070
Molibden, determinare spectrofotometrică, *4*, 370
Monoamine alifatice inferioare, coroziune, în ~, *4*, 366
Mordenit sintetic, cracarea n-heptanului pe ~, *4*, 317; *5*, 446
Muşeţel, compoziţia uleiului volatil din ~, *9*, 902
Muşeţel, stabilitatea guajazulenei în ~, *4*, 375

N

Naftenaţi, acţiune sinergetică la oxidarea *n*-alcanilor, *5*, 451; *6*, 556
Naftenaţi, de metale, catalizatori la oxidarea alchilcicloalcanilor, *6*, 564
Nămol activat, caracterizare biologică, *7*, 671
Nichel, catalizator de ~, pentru disproporţionarea oxidului de carbon, *1*, 38
Nisip titanifer, determinarea cromului din ~, *1*, 64
Nistatină, dispersii solide, *11*, 1059
Nitril stearic, hidroliză şi saponificare, *10*, 952
Nitrili graşi, aditivarea uleiului M-30 cu ~, *7*, 686
Nitrobenzen, hidrogenare industrială pe catalizator Cu—Raney, *9*, 853
1-[N-(*p*-nitrobenzoil)-α-D,L, asparagil]-imidazoli cu acţiune hipotensivă *12*, III
Nucleaţia carbonatului de calciu din soluţii de azotat de amoniu, *4*, 347

O

Optimizarea bilanţului de materiale, *6*, 537; *10*, 995
Optimizarea distilării, *10*, 999
Optimizarea fabricării sărurilor cuaternare de alchilamido-alchilenamoniu, *11*, 1095
Optimizarea funcţionării coloanelor de rectificare, *12*, 1187
Oţel inoxidabil, coroziune în solvenţi cloruraţi, *1*, 48; *2*, 156
Oxidarea alchilcicloalcanilor cu catalizatori metalici pseudo-omogeni, *6*, 564
Oxidarea catalitică a *n*-alcanilor *5*, 451; *6*, 556; *9*, 848, *12*, 1159
Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf, *3*, 242
Oxidarea *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului, *5*, 451
Oxid de carbon, conversie pe catalizator oxidic fier-crom, *1*, 41
Oxid de carbon, disproporţionare pe catalizator de nichel, *1*, 38
Oxid de magneziu, masă de contact la descompunerea clorurii de amoniu pe bază de ~, *7*, 649
Oxidehidrogenarea butenelor la butadienă, *1*, 20
Oxigen, influenţa sa în procesul coroziunii fisurante sub tensiune, *3*, 268
Oxigen, proces de reducere pe platină, *11*, 1075
Oxigen, reducere pe site moleculare, *10*, 973
Ozonizare, decolorarea apelor reziduale din vopsitorii prin ~, *1*, 53

P

Paladiu, chelaţi de ~, coprecipitare, *11*, 1116
Parametri de activare la extracţia fierului cu trifluoro-acetilacetonă, *1*, 57
Parametri cinetici la oxidehidrogenarea butenelor, *1*, 20
Parfum, determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil în ~, *4*, 380
Peliculogene, aditivi pentru ~, *9*, 876
Percloretilenă, coroziunea metalelor în ~, *1*, 48; *2*, 156
Pesticide organoclorurate, separare prin cromatografie pe strat subţire, *2*, 166
Petrochimice, instalaţii ~, coroziune datorită hidrogenului, *1*, 71; *2*, 176
Pigmenţi carotinoidici, filme de ~, *11*, 1063
Pigmenţi din sistemul $NiO—TiO_2—Sb_2O_3$, influenţa factorilor termici, *12*, 1182
Pilă termoelectrică AgC + KCl, *3*, 293
Pile de combustie, *8*, 797
Pile cu electrolit solid, *11*, 1082
Pile galvanice cu electrolit solid, *11*, 1082
Piroliză benzină, bilanţ de materiale, *8*, 767
Platină, proces de reducere a oxigenului pe ~, *11*, 1075
Plumb, coroziune în electrolit de acid sulfuric şi fosforic, *7*, 688
Poliacetoeteri, proprietăţi şi sinteză, *12*, 1151
Poliaminoamidice, răşini netixotropice ~, *6*, 563
Polietoxinonilfenilfosfaţi, analiză prin cromatografie de lichide, *6*, 588
Polimerizarea etilenei, catalizatori cu crom pentru ~, *1*, 31
Poliuretani, sinteză cu diazida *p,p'*-dicarboxidifenilsulfurii, *12*, 1212
Poluanţi din ape uzate, determinarea biodegradabilităţii la ~, *7*, 671
Poluanţi organici, determinare prin gaz-cromatografie, *6*, 584
Porozitatea electrodului pozitiv la acumulatoare plumb-acid, *2*, 185
Porozitatea microsferelor de diuranat de amoniu, *7*, 654
Potenţiometrică, titrare ~ a fenobarbitalului, *3*, 295
Praseodim, determinarea sa din oxid de neodim, *12*, 1198
Prelucrare termocatalitică a păcurii, *8*, 760
Presiune, pierderi de ~, curgere turbulentă, *10*, 982
Procaină, dozare în crema gerovital H_3, *4*, 682
Produse secundare formate la obţinerea industrială a anilinei pe catalizator Cu—Raney, *9*, 853
Programare geometrică, calculul echilibrului chimic prin ~, *3*, 293
Programe pentru simularea instalaţiilor chimice, *5*, 443
Protecţia catodică la sisteme de conducte îngropate, *12*, 1194
Punct de echivalenţă la titrarea potenţiometrică, determinare, *2*, 170
Purinice, baze ~, determinare cromatografică, *6*, 589

R

Radiaţie, simulare ~ în incinte iradiate, *10*, 988
Răşini schimbătoare de ioni, separarea şi concentrarea cromului cu ~, *1*, 64
Răşini schimbătoare de ioni de tip macroporos şi gel, activitate catalitică *3*, 225
Reactor continuu cu amestecare perfectă, *11*, 1088
Reactor cu peliculă de lichid, caracterizare hidrodinamică şi dimensională, *5*, 437
Reactor pentru sinteza acetatului de vinil, *8*, 805
Reacţii de grefare la sinteza în emulsie a copolimerilor grefaţi ABS, *9*, 845
Rectificare, fundamentare prin date fizico-chimice, *1*, 11
Reducerea cu alcool metilic, a catalizatorilor $MoO_3—Fe_2O_3$, *6*, 580
Reflux optim la o coloană de rectificare, calcul, *6*, 541
Reformare, benzină, bilanţ de materiale, *8*, 767
Regenerarea catalizatorilor zeolitici, *5*, 457
Reniu, dozare spectrofotometrică, *2*, 160
Reologia compozitelor polimerice, *5*, 423; *6*, 530
Respirometru pentru determinarea biodegrabilităţii poluanţilor în ape uzate, *7*, 671
Rezervoare sferice pentru gaze lichefiate, acordarea tiranţilor la ~, *7*, 675
Romergan, combinaţii complexe cu tiocianură şi clorură de cupru, *2*, 186
Rutil sintetic, obţinere, *10*, 965

S

Saponificare, derivaţi cianici, *10*, 952
Săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu, efecte sinergetice, *2*, 130
Săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu, fabricare, *11*, I
Săruri cuaternare de fosfoniu ca egalizatori de vopsire, *7*, 623
Săruri cuaternare de fosfoniu, proprietăţi bacteriostatice, *4*, 327
Schimbător de ioni lichid pentru separarea uraniului, *3*, 274
Separare, procese de ~, fundamentare prin date fizico-chimice, *1*, 11
Separarea cromului cu răşini schimbătoare de ioni, *1*, 64
Separarea uraniului prin extracţie cu Alamina-336, *3*, 274
Simularea instalaţiilor chimice, sisteme de programe, *5*, 443
Sinergetică, acţiune ~, la oxidarea n-alcanilor, *5*, 451; *6*, 556
Sinteza în emulsie a copolimerilor grefaţi ABS, *9*, 845
Sistem clorură de argint — clorură de potasiu, *3*, 293
Sistem dispers fluid—fluid, transfer de masă în ~, *3*, 258
Sistem informaţional pentru fundamentarea proceselor de separare, *1*, 11
Sistem informaţional industrial, *4*, 360
Site cationizate parţial cu metale rare, *11*, 1106
Site moleculare, adsorbţia apei pe ~, *7*, 645
Site moleculare, reducere de oxigen pe ~, *10*, 973
Sodă calcinată, ridicarea gradului de utilizare a materiilor prime, *2*, 190
Solubilitate, coeficient de ~ la sistemul anilină-amoniac, 1, *10*, 1018
Soluţii clorhidrice, valorificare, *5*, 469
Solvenţi organici cloruraţi, coroziunea metalelor în ~, *1*, 48; *2*, 156
Sorbţie în peliculă de lichid, *5*, 437
Spectre de absorbţie ale unor coloranţi metinici indolinici, *3*, 230
Spectre de absorbţie în IR ale cărbunilor inferiori, *5*, 480
Spectre de absorbţie în IR ale piridinei, *11*, 1106
Spectre de rezonanţă magnetică nucleară a unor clase de tiopiperidine şi tiomorfoline, *9*, 861
Spectre de vibraţie ale unor combinaţii complexe polinucleare cu Mo şi Bi, *11*, 1070
Spectrofotometrică, determinare ~ a molibdenului, *4*, 370
Spectrofotometrică, determinare ~ a reniului, *2*, 160
Spectrofotometrică, determinare ~ a Tl(III) cu Rouge Astrazon 6, B, *5*, 477
Spectrofotometrică, determinare ~ a U(VI) cu un derivat triazoic al trifenilaminei, *5*, 474
Spectrofotometrică în IR determinare ~, a dispersiilor solide, *11*, 1059
Spectrofotometrie IR şi UV a 2,6-di-*terţ*-butil-4-metil fenolului, *9*, 912
Spectrometrică, determinare ~ a anhidridei maleice, *2*, 189
Spectroscopică în IR, determinare ~, a 1 (0-tiocarbonilido-carbonil)-4-feniltiosemicarbazidei, *3*, 239
Spectroscopie în IR, determinarea grupelor metil din uleiuri minerale prin ~, *1*, 61
Spectroscopie în IR a uleiurilor minerale, *2*, 163
Strat străpuns—fluidizat, hidrodinamică, *5*, 433
Striparea selectivă a H_2S cu gaze arse, din ape reziduale, *12*, 1191
Stripping anodic, voltametrie de ~ utilizată la dozarea arsenului, *2*, 192
Sulfurile din apele reziduale, stripare cu gare arse, *12*, 1191

T

Taliu (III), determinarea spectrofotometrică, *5*, 477
Tehnopolimeri, caracteristici, *8*, 753
Termogravimetria de sorbție în studiul reducerii catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3, *6*, 580
Termogravimetrică, determinare ~, a soluțiilor solide, *11*, 1059
Tetraclorură de carbon, coroziunea metalelor în ~, *1*, 48; *2*, 156
Tioaciloilmorfolide, spectre de rezonanță magnetică, *9*, 861
Tioaciloilpiperidide, spectre de rezonanță magnetică, *9*, 861
Tiocianură de cupru în combinații complexe cu Romergan, *2*, 186
Tioureide N-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic, *11*, 1121
Tiranți la rezervoare sferice, acordare electrotensometrică, *7*, 675
Titrare chelo-fotometrică-potențiometrică, acidimetrică-conductometrică și oscilometrică a dietilentriaminei și trietilentetraaminei, *5*, 483
Titrarea potențiometrică a fenobarbitalului, *3*, 295
Titrarea potențiometrică, determinarea punctului de echivalență la ~, *2*, 170
Titrimetrică, determinare ~, pe bază de standard intern, 2, 188
Toriu, combinații complexe, *12*, 1177
Transfer de masă la filtrarea în adîncime, *1*, 17
Transfer de masă cu reacție chimică de ordinul „n", în sisteme fluid-fluid, *3*, 258
Tribologie, etanșări frontale, *10*, 1009
Tricloretilenă, coroziunea metalelor în ~, *1*, 48; *2*, 156
Trietilentetraamină, titrare, *5*, 483
Trifluoroacetilacetonă, extracția fierului cu ~, *1*, 57
Trioxid de sulf, viscozitate, conductibilitate termică, *10*, 976

U

Ulei M-30, aditivare cu nitrili grași, *7*, 686
Ulei de șist, hidrogenare, *6*, 577
Ulei volatil din mușețel, compoziție, *9*, 902
Uleiuri minerale, analiză structurală, *1*, 61
Uleiuri minerale, determinarea grupei metilen în ~, *2*, 163
Uleiuri vegetale, hidrogenare selectivă, *4*, 323
Uraniu, combinații complexe, *12*, 1177
Uraniu, combustibil nuclear pe bază de ~, *2*, 136
Uraniu (VI), determinare spectrofotometrică, *5*, 474
Uraniu, dozarea molibdenului în compuși de ~, *4*, 370
Uraniu, separare ~ prin extracție cu Alamină-336 *3*, 274
Uscarea înaintată a cloroformului, *9*, 917

V

Valorificarea *m*-acetilamino-N, N-dimetilanilinei, *11*, 1055
Valorificarea de componenți polimerizabili din benzina de piroliză, *3*, 215
Valorificarea superioară a acidului adipic, *10*, 957
Viteza de nucleație a carbonatului de calciu în soluții de azotat de amoniu, *4*, 347
Viscoelasticitate liniară la compozite polimerice, *6*, 530
Viscozitate, trioxid de sulf gazos, *10*, 976
Voltametrie de stripping anodic, dozarea arsenului prin ~, *2*, 192
Voltamograme ale plumbului în acid sulfuric, *7*, 688
Vopsele, rășini poliaminoamidice pentru ~, Brevet R.S.R., *6*, 563
Vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice, egalizatori pe bază de săruri cuaternare de fosfoniu pentru ~, *7*, 623
Vopsitorii textile, decolorarea apelor reziduale din ~, *1*, 53

Z

Zeoliți sintetici, proprietăți electrolitice, *10*, 973
Zeoliți sintetici, regenerare, *5*, 457
Zinc, coroziune în medii alcaline, *5*, 486

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

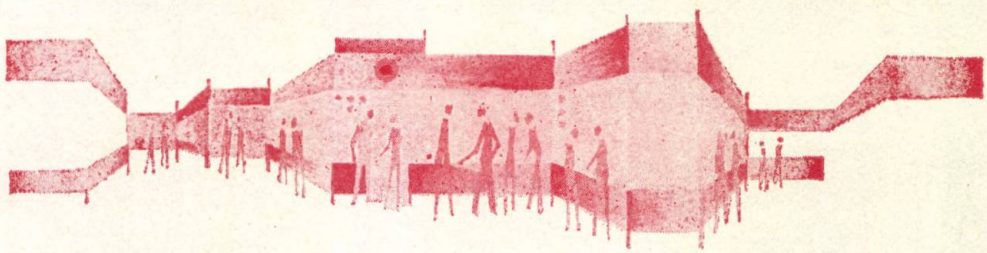
Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

1981

PUBLICOM



Foreign Trade Publicity Agency

provides for the foreign firms in order to make them known on the Romanian market:

- technical and commercial exhibitions
- technical and press conferences, film and slide shows
- publicity in the Romanian dailies and specialized periodicals, over the radio, TV and cinema
- feature reports, posters, etc.
- interpreters and demonstrators
- publicity cocktails and any other publicity drives

PUBLICOM — **Foreign Trade Publicity Agency** • Romania — 79502 Bucharest
22, Nicolae Bălcescu Blvd., Telephone: 147535; Telex: 11374 CAMROM
Cables: PUBLICOM — Bucharest

Over 30 countries of the world require the products of the

INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS

RÎMNICU VÎLCEA-ROMANIA

INORGANIC PRODUCTS:

calcium carbide, soda ash, sodium bicarbonate, aluminium sulphate, barium carbonate, liquid sodium silicate

CHLORO – CAUSTIC PRODUCTS:

chlorine, 50% solution sodium hydroxide, concentrated caustic soda, 32% hydrochloric acid, octanol, isobutyl alcohol, normal butyl alcohol, 2 ethylcaproic acid, propylene glycol, propene oxide, ethylene diamine, diisobutylamine, cyclohexylamine

SYNTHESIS ORGANIC PRODUCTS

CHLORINATED PRODUCTS:

perchloroethylene, carbon tetrachloride, ethyl chloride, methyl chloroform, dichloroethane

SYNTHESIS POLYMERS:

vinyl polychloride (suspension), polysulphidic polymers, polyethers

PESTICIDES:

lindane, diizocarb, olticarb, oredon, copper oxychloride, copper polysulphide, soaked sulphur, mechlorane

Exporter:

CHIMIMPORTEXPORT
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT — Bucharest

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR INORGANIC PRODUCTS
Rîmnicu Vîlcea — ROMANIA
1, Uzinei Str. • Telephone: 1 61 01
Telex: 048216

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PRODUSE ANORGANICE
RÎMNICU VÎLCEA

Produce şi livrează:

PRODUSE ANORGANICE: carbid, sodă calcinată, bicarbonat de sodiu, sulfat de aluminiu, carbonat de bariu, silicat de sodiu lichid

PRODUSE CLOROSODICE: clor, hidroxid de sodiu soluţie 50%, sodă caustică solidă, acid clorhidric 32%

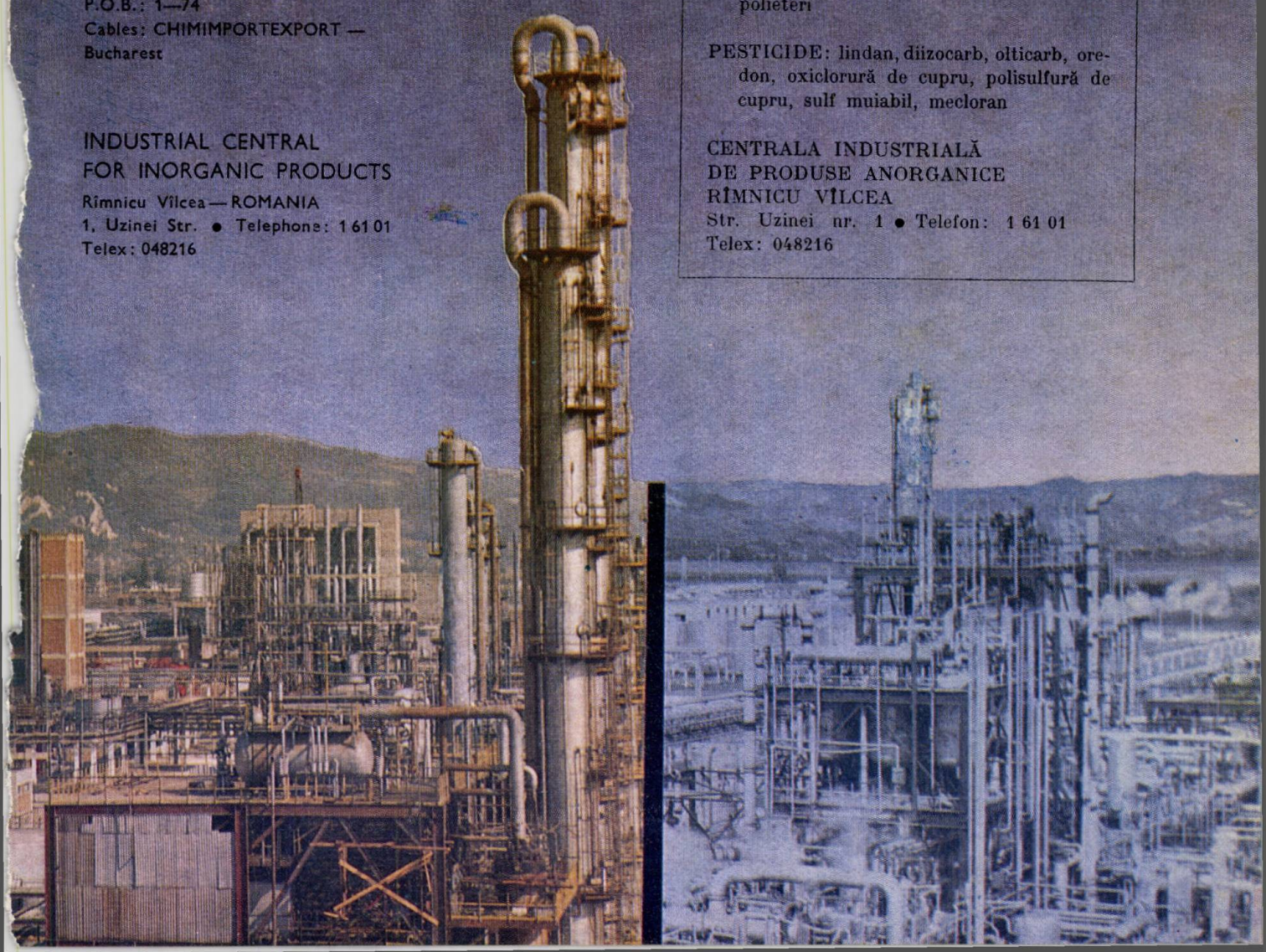
PRODUSE ORGANICE DE SINTEZĂ: octanol, izobutanol, normal-butanol, acid 2-etil-hexanoic, propilenglicol, propenoxid, etilendiamină, diizobutilamină, ciclohexilamină

PRODUŞI CLORURAŢI: percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform, dicloretan

POLIMERI DE SINTEZĂ: policlorură de vinil (suspensie), polimeri polisulfidici, polieteri

PESTICIDE: lindan, diizocarb, olticarb, oredon, oxiclorură de cupru, polisulfură de cupru, sulf muiabil, mecloran

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PRODUSE ANORGANICE
RÎMNICU VÎLCEA
Str. Uzinei nr. 1 • Telefon: 1 61 01
Telex: 048216



REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1982

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Administraţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 15 25 80—49 65 80, cont virament: 30,14.6.03.01 B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

IUPAC

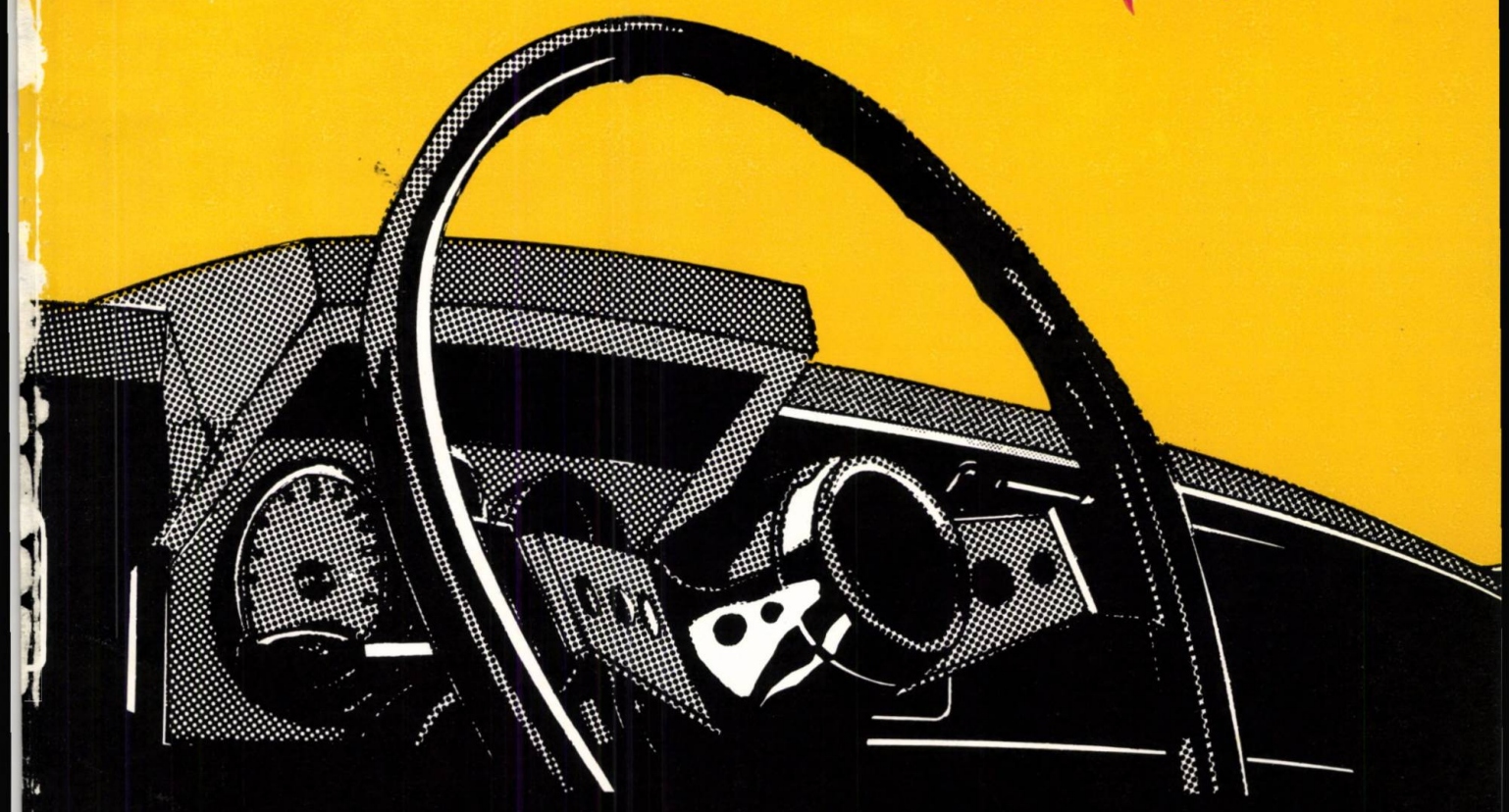
MACRO'83

Bucharest • Romania

September 5-9,1983

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation

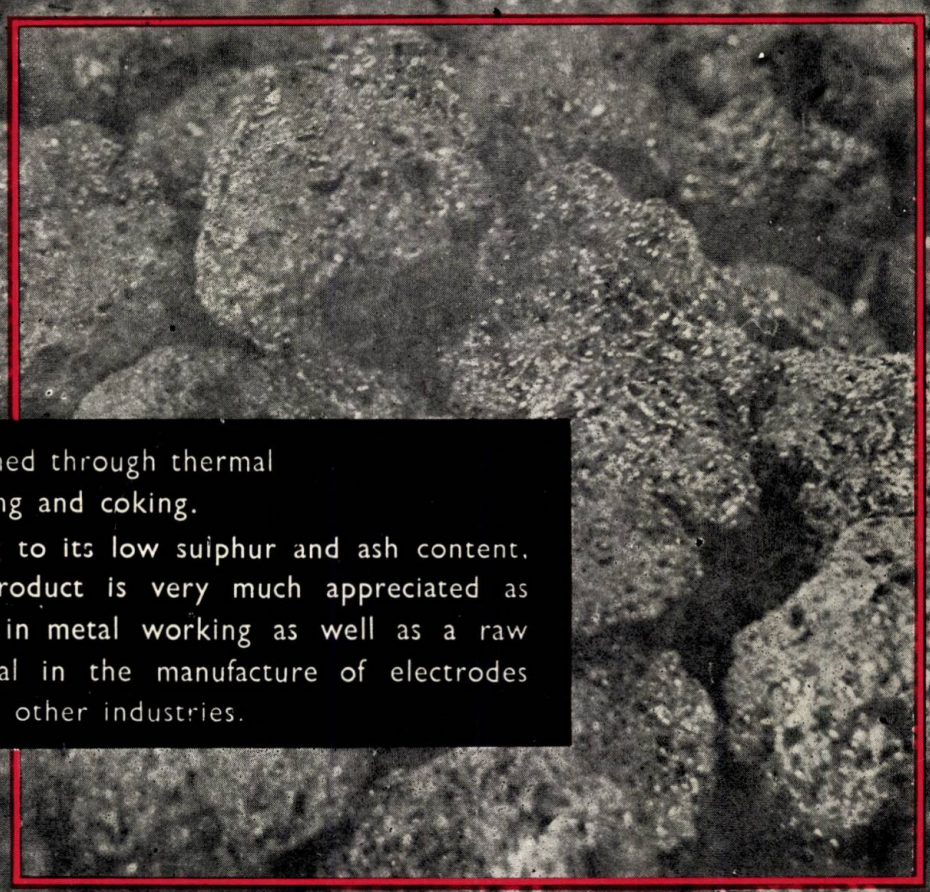
Exporter:

PETROLEXPORT

THE BEST COKE ONLY FROM PECO

1982 APR 0 6

PECO Romanian Petroleum Coke
Can always meet the needs of the market.
It's superior calorific value is guaranteed by the producer.



Obtained through thermal cracking and coking.

Owing to its low suiphur and ash content, the product is very much appreciated as a fuel in metal working as well as a raw material in the manufacture of electrodes and in other industries.

Products are exported through PETROLEXPORT — Bucharest, Romania
Central Management for Delivery of Petroleum Products — PECO
11 bis, Budisteanu Str., Bucharest — Romania
Telex: 10739 PECO R. Telephone: 13 38 10